Beiträge zur Untersuchung von Reaktionen zwischen Oxiden und Wasserdampf

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Achim Müller
aus Detmold
Göttingen 1965

Beiträge zur Untersuchung von Reaktionen zwischen Oxiden und Wasserdampf

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Achim Müller
aus Detmold
Göttingen 1965

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

D 7

Referent: Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 2. 65

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von Dezember 1962 bis Dezember 1964 angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danke ich für wertvolle Anregungen und die Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit zuteil werden liess.

Mein besonderer Dank gilt Herrn cand. chem. H. Schwarzkopf für seine tatkräftige Mithilfe bei mehreren Untersuchungen.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Werkstattmeister E. Schmidt für viele mühevolle Arbeiten und für sein grosses Interesse.

Meinen lieben Eltern

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I	Einleitung	6
II	Untersuchungen bei niederen Wasserdampfdrucken	
	1) Die Apparatur und die Durchführung der Messungen	7
	2) Die Reaktion zwischen $CrO_{3(f)}$ und Wasserdampf	12
	3) Die Reaktion zwischen $Re_2O_{7(f)}$ und Wasserdampf	2o
III	Untersuchungen bei höheren Wasserdampfdrucken	
	1) Die Apparatur und die Durchführung der Messungen	3o
	2) Theoretische Grundlagen und Auswertung der Messergebnisse	36
	3) Die Reaktion zwischen $TeO_{2(f)}$ und Wasserdampf	39
	4) Die Reaktion zwischen $CrO_{3(f)}$ und Wasserdampf	45
	5) Diskussion	48
IV	Dampfdruckmessungen	
	1) Dampfdruck des $CrO_{3(f)}$	49
	2) Dampfdruck des $Re_2O_{7(f)}$	51
V	Darstellung und röntgenographische Untersuchung von Re_2O_7 - Einkristallen	53
VI	Verzeichnis häufig vorkommender Formelsymbole und Abkürzungen	55
VII	Zusammenfassung	56
VIII	Literaturverzeichnis	57
IX	Lebenslauf	6o
X	Verzeichnis der bisherigen Veröffentlichungen	61

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544315_0049

I Einleitung

Seit einiger Zeit werden in unserem Arbeitskreis Reaktionen zwischen Oxiden mit Wasserdampf untersucht. Zusammenfassende Darstellungen hierzu sind kürzlich erschienen[1)2)3)3a)]. Den infrage kommenden Reaktionen liegt folgendes Gleichgewicht zugrunde

(1) $r\ Oxid_{(f)} + m\ H_2O_{(g)} \rightleftarrows [(Oxid)_r\ m\ H_2O]_{(g)}$

(2) $Oxid_{(f)} + Wasser_{(g)} \rightleftarrows Hydroxid_{(g)}$

Es erscheint sinnvoll, zwischen Reaktionen bei einem Gesamtdruck von etwa 1 Atm. und Reaktionen bei Wasserdampfdrucken $P_{H_2O} > 1$ Atm. zu unterscheiden, da bei höheren Wasserdichten andere Verhältnisse vorliegen können als bei niederen. Bei Wasserdampfpartialdrucken bis zu 1 Atm. ist durch Gleichgewichtsuntersuchungen bei den Oxiden Li_2O[4)], BeO[5)], MgO[6)], BaO[7)], B_2O_3[8)], Fe_2O_3[9)], TeO_2[1o)], V_2O_5[11)+)], CrO_3[12)], MoO_3[13)] und WO_3[13)] eine erhöhte Flüchtigkeit nachgewiesen worden. Diese Erscheinung lässt sich durch eine heterogene Reaktion (2) zwischen festem Oxid und Wasserdampf zu einem gasförmigen Hydroxid deuten.

Besondere Bedeutung haben in den letzten Jahren die Reaktionen zwischen Oxiden und Wasserdampf bei höheren Drucken in den verschiedensten Gebieten von Wissenschaft und Technik erlangt. (Korrosionsfragen, Dampfkraftwerke, Reinigung von Oxiden, Kristallsynthesen, Lagerstättenkunde, Homogenreaktoren). Bisher wurden die Systeme $SiO_{2(f)} - H_2O$[1)24)], $MoO_{3(f)} - H_2O$[1)24)], $WO_{3(f)} - H_2O$[1)] eingehend untersucht.

Bei der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, die vermutete Flüchtigkeit des Re_2O_7 in Wasserdampf bei niederen Drucken nachzuweisen. Weiterhin sollen Reaktionsgleichgewichte gemäss (1), die bisher noch nicht untersucht worden sind, mit Hilfe der Mitführungsmethode im Bereich höherer und niederer Wasserdampfdrucke bestimmt werden.

+) Die von uns nachgewiesene Flüchtigkeit von $V_2O_{5(f)}$ in Wasserdampf wurde inzwischen von NEUGEBAUER[2o)] bestätigt.

II Untersuchungen bei niederen Wasserdampfdrucken

1) Die Apparatur und die Durchführung der Messungen

Die uns interessierenden Gleichgewichte (1) können durch Dampfdruckmessungen bestimmt werden. Als vorteilhafteste Methode bietet sich die Mitführungsmessung an, die oft zum Studium von Gleichgewichtsreaktionen des Typs

$$A_{(g)} + B_{(f)} \rightleftarrows C_{(g)}$$

herangezogen worden ist. Eine detaillierte Darstellung über die Anwendung der Mitführungsmethode und den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Ermittlung von Gleichgewichtsdampfdrucken findet man bei WAGNER und STEIN[14], HOFMEISTER, v. HAESELER und GLEMSER[15] und ALCOCK und HOOPER[16]. Die Versuchsanordnung ist aus Abb. 1 ersichtlich. Sauerstoff als Trägergas gelangt aus einer Bombe (1) über einen Druckminderer (2) und ein Feinreduzierventil (3) in eine Flüssigkeitsgasuhr (4), die zur Messung der Temperatur des Trägergases mit einem Thermometer (5) versehen ist. Die Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgt mit einem geeichten Kapillarströmungsmesser (6), der es erlaubt, die Strömungsgeschwindigkeit zwischen 1 und 15 Liter/Std. zu variieren. Nach erfolgter Reinigung durch Heratol, Silikagel und KOH (8) (bzw. Einschaltung eines P_2O_5-Trockenturmes bei Versuchen ohne Wasserdampf) gelangt das Trägergas in den Wasserdampfsättiger (9), der mit einer perforierten Porzellanscheibe versehen und zum Teil mit Glasperlen gefüllt ist, um einen möglichst regelmässigen Gasstrom und weitgehende Sättigung des Trägergases mit Wasserdampf zu erzielen. Der Wasserdampfsättiger befindet sich in einem Glycerinbad (1o), dessen Temperatur mittels eines Eintauchthermostaten (11) konstant gehalten wird. Der Wasserdampfsättiger ist so beschaffen, dass während der Dauer eines Versuches keine Schwankungen des Sättigungsgrades infolge Absinken des Meniskus zu verzeichnen sind.

Das mit Wasserdampf gesättigte Trägergas gelangt darauf in die Mitführungszelle (12) aus Quarz, die mit dem jeweiligen Oxid in loser Schüttung gefüllt wird. Hierbei ist zu beachten, dass im Zuleitungsrohr eine genügende Erwärmung des Gasgemisches erreicht wird. In der Mitführungszelle befindet sich weiterhin eine Einschmelzung, die es erlaubt, ein Thermoelement (13) bzw. ein geeichtes Pt-Widerstandsthermometer in den Reaktionsraum einzuführen, um die jeweilige Versuchstemperatur zu ermitteln. Eine weiterhin in die Zelle eingeschmolzene zweite Wand (14) verhindert eine Verstopfung der Austrittsstelle (15) und eine mechanische Mitnahme von Oxid. Um eine während langer Versuchsdauer eventuell erfolgende Diffusion zu vermeiden, wurde die Austrittsstelle der Mitführungszelle möglichst klein dimensioniert. ($\varnothing \approx 1,5$ mm). An die Mitführungszelle schliesst sich ein abnehmbares Kondensationsrohr an (16). Das im Trägergasstrom enthaltene Wasser wird in einer Kühlfalle (17) mit einem Methanol-Trockeneisgemisch ausgefroren. Ein aufgesetztes $CaCl_2$-Trockenrohr (18) verhindert Feuchtigkeitseintritt von aussen.

Die Beheizung der Zelle erfolgt mit Hilfe eines Widerstandsofens durch einen mit Paraffinöl gefüllten Hohlzylinder, in den die Reaktionszelle eingeführt wird. Hierdurch wird eine besonders lange temperaturkonstante Zone gewährleistet.

Die schematische Darstellung für die Temperaturregelung ist aus Abb. 1 ersichtlich. Die Temperaturkonstanz wird nach Einstellen der jeweiligen Messtemperatur mittels eines Schiebewiderstandes (21) durch ein Elektronenrelais (22) realisiert, das seine Reglerimpulse von einem Kontaktthermometer empfängt(23), das direkt auf die Wicklung des Ofens aufgesetzt ist. Hierbei wird je nach Über- oder Unterschreiten des Sollwertes ein Zusatzwiderstand (24) ein- oder ausgeschaltet.

Weiterhin sind die Zuleitungen vom Glycerinbad zum Ofen und die Zuleitung zur Kühlfalle mit Heizmanschetten (25) versehen, um eine Kondensation von Wasser zu verhindern.
Voraussetzung für eine erfolgreiche Durchführung der Versuche ist, dass man sich durch Vorversuche vergewissert, ob man sich im Sättigungsgebiet befindet. Dies geschieht dadurch, dass man einerseits prüft, ob während der Versuchsdauer kein Stofftransport durch Diffusion erfolgt und zum anderen, ob bei konstantem Wasserdampfpartialdruck, aber verschiedener Strömungsgeschwindigkeit die pro Liter Trägergas transportierte Menge Oxid konstant ist.

Die Realisierung verschiedener Wasserdampfpartialdrucke erfolgt derart, dass bei verschiedenen Glycerinbadtemperaturen gearbeitet wird und die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases so gewählt wird, dass die Gesamtströmungsgeschwindigkeit jeweils 6 L./Std. beträgt. Falls mit reinem Wasserdampf gearbeitet wird, erfolgt die Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit nur über die Temperatur des Glycerinbades. Im vorliegenden Fall erhält man bei einer Temperatur von 103°C eine Strömungsgeschwindigkeit zwischen 5 und 7 L./Std.
Nachdem die oben angeführten Vorversuche abgeschlossen sind, werden die eigentlichen Dampfdruckmessungen durchgeführt. Während jeden Versuches werden die Reaktionstemperatur und die Strömungsgeschwindigkeit einer laufenden Kontrolle unterzogen, treten hierbei Schwankungen der Gastemperatur und des Barometerstandes ein, so werden zur Auswertung Mittelwerte benutzt.
Nach Beendigung jedes einzelnen Versuches, d.h. nach Unterbrechung der Strömung, wird aus der Gewichtszunahme der Kühlfalle die Wassermenge m_{H_2O} und über die Anzeige der Gasuhr die durch die Zelle gegangene Sauerstoffmenge V_{O_2} bzw. Stickstoffmenge V_{N_2} in Litern ermittelt, die nach bekannter Methode auf Normalbedingungen korrigiert wird.

Weiterhin wird das überführte Oxid aus dem Kondensationsrohr herausgelöst und seine Menge photometrisch ermittelt.
Die Dauer der Versuche variiert zwischen 1 und 2o Std. Sie ist so bemessen, dass jeweils eine günstige Bestimmung der überführten Oxidmenge möglich ist.
Aus obigen Daten ergibt sich der Wasserdampfpartialdruck dem Dalton'schen Gesetz entsprechend zu

$$(1) \qquad P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{\sum n_i} \cdot B \; ; \quad \sum n_i = n_{Oxid} + n_{H_2O} + n_{O_2}$$

Falls $n_{H_2O} + n_{O_2} \gg n_{Oxid}$, wird vereinfacht

$$\sum n_i = n_{H_2O} + n_{O_2} \quad \text{gesetzt.}$$

Der beim jeweiligen Versuch ermittelte scheinbare Dampfdruck des Oxides setzt sich aus dem Partialdruck des Hydroxids und dem Partialdruck des Oxids gemäss

$$(2) \qquad P^{+}_{Oxid} = P_{Hyd.} + P_{Oxid}$$

zusammen. Hierbei gilt

$$(3) \qquad P^{+}_{Oxid} = \frac{n_{Oxid}}{\sum n_i} \cdot B$$

Mit folgenden maximalen Fehlern kann gerechnet werden:

Temperaturkonstanz	$\pm$ 1°C
Bestimmung von V_{O_2} u. V_{N_2}	$\pm$ 1 %
Bestimmung von m_{H_2O}	$\pm$ 1 %
Bestimmung der Oxidmenge	$\pm$ 3 %

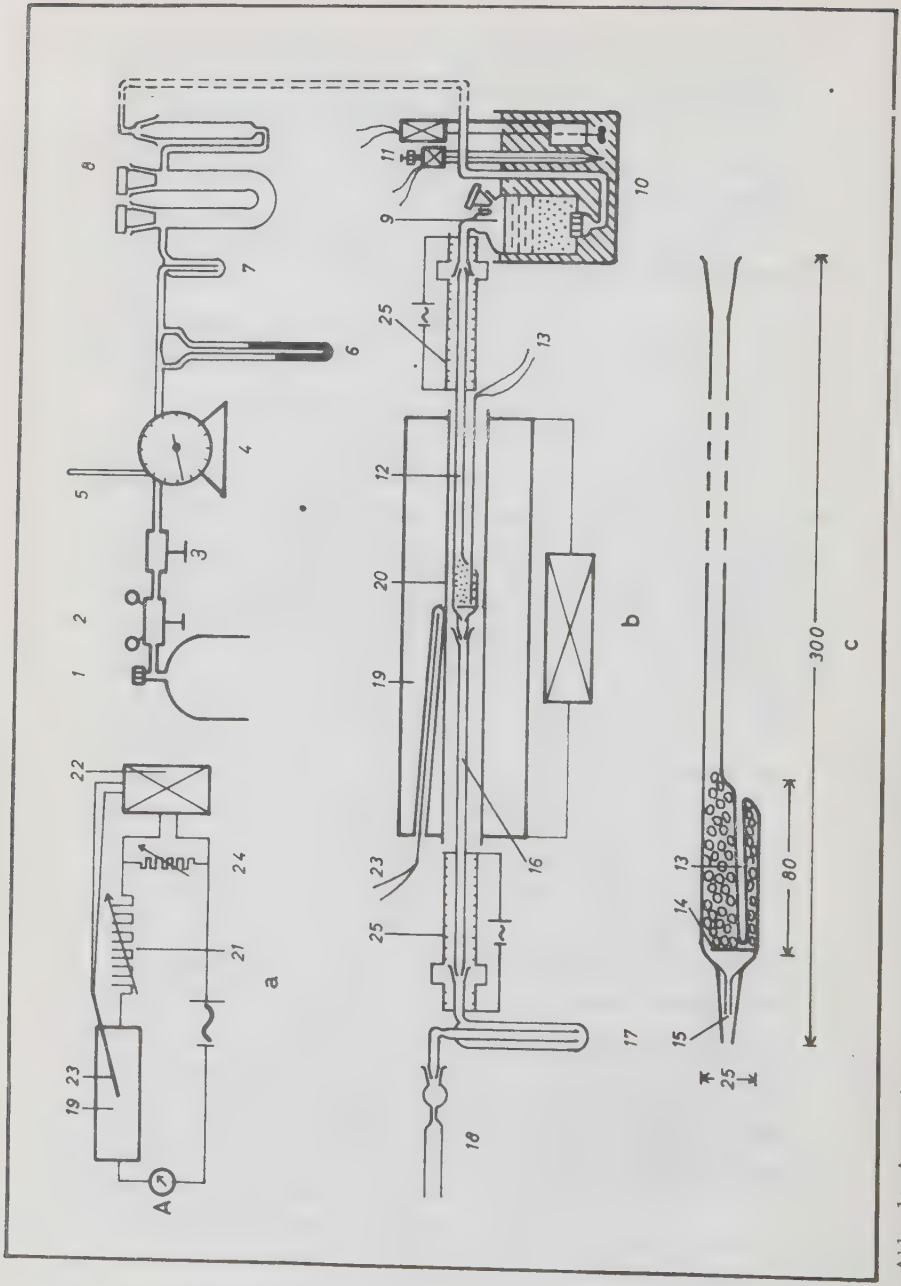


Abb. 1: Apparatur

2) Die Reaktion zwischen $CrO_{3(f)}$ und Wasserdampf[17]

Vor einiger Zeit berichteten wir über eine erhöhe Flüchtigkeit von CrO_3 in Gegenwart von Wasserdampf[12], wobei wir die Vermutung aussprachen, dass der Flüchtigkeitsanstieg auf die Bildung eines gasförmigen Hydroxids zurückzuführen ist. Jetzt wurde mit der Mitführungsmethode das vorliegende Gleichgewicht

$$(1) \qquad r CrO_{3(f)} + m H_2O_{(g)} \rightleftharpoons [(CrO_3)_r \, m H_2O]_{(g)}$$

durch Dampfdruckmessungen im Temperaturbereich $135 < t(^\circ C) < 185$ untersucht. Als Trägergas diente Sauerstoff bzw. Stickstoff. Die Menge des überführten CrO_3 wurde photometrisch mit Diphenylcarbazid bestimmt[18].

Auswertung der Versuchsergebnisse

Nach (1) ergibt sich

$$(2) \qquad K_p = \frac{P_{[(CrO_3)_r \, m H_2O]}}{P^m_{H_2O}}$$

bzw.

$$K_p = \frac{P_{Hyd.}}{P^m_{H_2O}}$$

unter der vereinfachten Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes für die an der Reaktion beteiligten Stoffe. Falls bei unseren Versuchen der Sättigungsdampfdruck P_{CrO_3} des Oxids weitaus geringer ist als der Partialdruck $P_{Hyd.}$, ist der gemessene scheinbare Dampfdruck $P^+_{CrO_3} \approx P_{Hyd.}$ bzw. $n_{Hyd.} \approx n_{CrO_3}$. Für den Fall, dass P_{CrO_3} gegenüber P_{Hyd} bzw. n_{CrO_3} gegenüber $n_{Hyd.}$ nicht zu vernachlässigen ist, ergibt sich $P_{Hyd.} = P^+_{CrO_3} - P_{CrO_3}$ und $n_{Hyd.} = n^+_{CrO_3} - n_{CrO_3}$. Die K_p - Werte für (1) lassen sich folgendermassen berechnen

1. Gemäss (2) aus der Steigung der Funktion

$$(3) \qquad P_{Hyd.} = f(P_{H_2O}) \text{ bzw. } P^{+}_{CrO_3} = f(P_{H_2O})$$

für den Fall m = 1 bzw. für m ≠ 1 aus dem Schnittpunkt der Funktion

$$(4) \qquad \log P_{Hyd.} = f(\log P_{H_2O})$$

mit der Ordinate.

2. Aus

$$(5) \qquad \log X_{Hyd.} = \log K_p + m \log P_{H_2O} - \log B$$

[(5) folgt elementar aus (2) und $P_{Hyd.} = X_{Hyd.} \cdot B$]

bzw. aus

$$(6) \qquad \log X_{Hyd.} = \log K_p + m \log P_{H_2O} \quad (P \text{ in Atm.})$$

falls man für B = 1 Atm. setzt, was bei unseren Versuchen durchaus gerechtfertigt ist. Die Werte für $X_{Hyd.}$ und P_{H_2O} ergeben sich aus dem jeweiligen Experiment.

3. Aus

$$(7) \qquad \log \frac{n_{Hyd.}}{n_{H_2O}} = \log K_p + (m - 1) \log P_{H_2O}$$ 2)

In unserem Fall ist der Eigendampfdruck des CrO_3 gegenüber $P_{Hyd.}$ (und zwar für t = 185°C und 17o°C) nicht zu vernachlässigen, die genaueste Bestimmung der K_p - Werte erfolgt daher nach (3) mit der Ausgleichsrechnung, da die für die Auswertung nach (5) bis (7) erfor-

derlichen Korrekturglieder P_{CrO_3} bzw. n_{CrO_3} mit relativ grossem Fehler behaftet sind. Die Assoziationszahl m ergibt sich aus der graphischen Auswertung der Funktionen (3) bis (7).

Aus den bei den einzelnen Temperaturen gemessenen K_p - Werten findet man die Reaktionsenthalpie der heterogenen Reaktion (1). Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt unter der vereinfachenden Annahme r = 1 (vgl. (1)), d.h. dass nur eine Formeleinheit des Bodenkörpers in die Reaktionsgleichung eingeht.

Messergebnisse

Die Versuche wurden bei 135, 15o, 17o, 171 und 185 °C durchgeführt. Die erhaltenen Messdaten sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Abbildung 2 zeigt die graphische Auswertung gemäss (3) und Abbildung 3 gemäss (6).

Die Assoziationszahl folgt sowohl aus dem linearen Zusammenhang zwischen $P^+_{CrO_3}$ und P_{H_2O} gemäss Abbildung 2 als auch aus der Steigung der Geraden in Abbildung 3 zu m = 1, so dass folgendes Gleichgewicht formuliert werden kann

(8) $$CrO_{3(f)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CrO_2(OH)_{2(g)}$$

Die Gleichgewichtskonstanten ergeben sich mit der Ausgleichsrechnung nach (3) zu

$K_p^{135°C} = 1,4 \cdot 1o^{-6}$ $\quad$ $K_p^{171°C} = 1,7 \cdot 1o^{-5}$+)

$K_p^{15o°C} = 5,5 \cdot 1o^{-6}$ $\quad$ $K_p^{185°C} = 4,7 \cdot 1o^{-5}$

$K_p^{17o°C} = 1,5 \cdot 1o^{-5}$

+) Die Messungen bei 171 °C wurden später von SCHWARZKOPF[19a] durchgeführt, der damit unsere Ergebnisse entgegen der Publikation von NEUGEBAUER[2o] bestätigte, der durch Gewichtsverlustmessungen keinen Flüchtigkeitsanstieg von CrO_3 in Gegenwart von Wasserdampf feststellen konnte.

	H_2O		O_2		CrO_3		Σn	B	P_{H_2O}	$P^+_{CrO_3}$
T[°C]	[g]	[Mol]	[L]	[Mol]	[µg]	[Mol]·10^6	[Mol]	[Torr]	[Torr]	[Torr]·10^4
135	2,13	0,118	11,93	0,533	13	0,13	0,651	753	136	1,5
135	9,50	0,528	10,82	0,483	32	0,32	1,011	750	392	2,4
135	7,63	0,424	5,45	0,243	60	0,60	0,667	750	417	6,7
135	8,20	0,456	5,45	0,243	62	0,62	0,690	750	496	6,7
150	3,59	0,199	165,09	7,370	131	1,31	7,569	748	20	1,3
150	27,58	1,532	87,53	3,910	933	9,33	5.442	752	212	13,0
150	10,94	0,608	23,20	1,035	332	3,32	1,643	752	278	15,2
150	5,70	0,317	2,73	0,122	145	1,45	0,439	750	542	24,8
150	9,67	0,537	-	-	316	3,16	0,537	743	743	43,7
170	0,65	0,036	19,35	0,864	142	1,42	0,900	752	30	11,9
170	2,00	0,111	18,11	0,808	308	3,08	0,919	748	90	25,1
170	3,80	0,211	15,85	0,708	389	3,89	0,919	751	172	31,8
170	20,40	1,133	45,01	2,009	1900	19,00	3,142	748	270	45,2
170	6,18	0,343	7,16	0,320	524	5,24	0,663	749	387	59,2
170	4,26	0,237	-	-	379	3,79	0,237	749	749	119,8
171	1,46	0,081	38,57	1,722	204	2,04	1,803	743	33	8,4
171	1,98	0,110	12,06	0,538	184	1,84	0,648	745	127	21,2
171	4,29	0,238	16,26	0,726	426	4,26	0,964	744	184	32,9
171	3,71	0,206	11,51	0,514	399	3,99	0,720	750	215	41,6
171	3,98	0,221	8,81	0,393	408	4,08	0,614	744	268	49,4
171	8,30	0,461	10,32	0,461	792	7,92	0,922	745	372	64,0
171	19,72	1,096	20,36	0,909	1890	18,90	2,005	750	410	70,7
185	-	-	10,05	0,449	263	2,63	0,449	742	-	43,5
185	1,05	0,058	10,30	0,460	677	6,77	0,518	749	84	97,9
185	2,53	0,141	10,64	0,475	1060	10,60	0,616	749	171	128,9
185	2,07	0,115	4,52	0,202	727	7,27	0,317	750	272	172,0
185	5,29	0,294	6,40	0,286	1780	17,80	0,580	749	380	229,0
185	5,94	0,330	4,22	0,188	1930	19,30	0,518	749	477	279,1

Tabelle 1: Flüchtigkeit von CrO_3 in Gegenwart von Wasserdampf (Strömungsgeschw. 6 L/Std.)

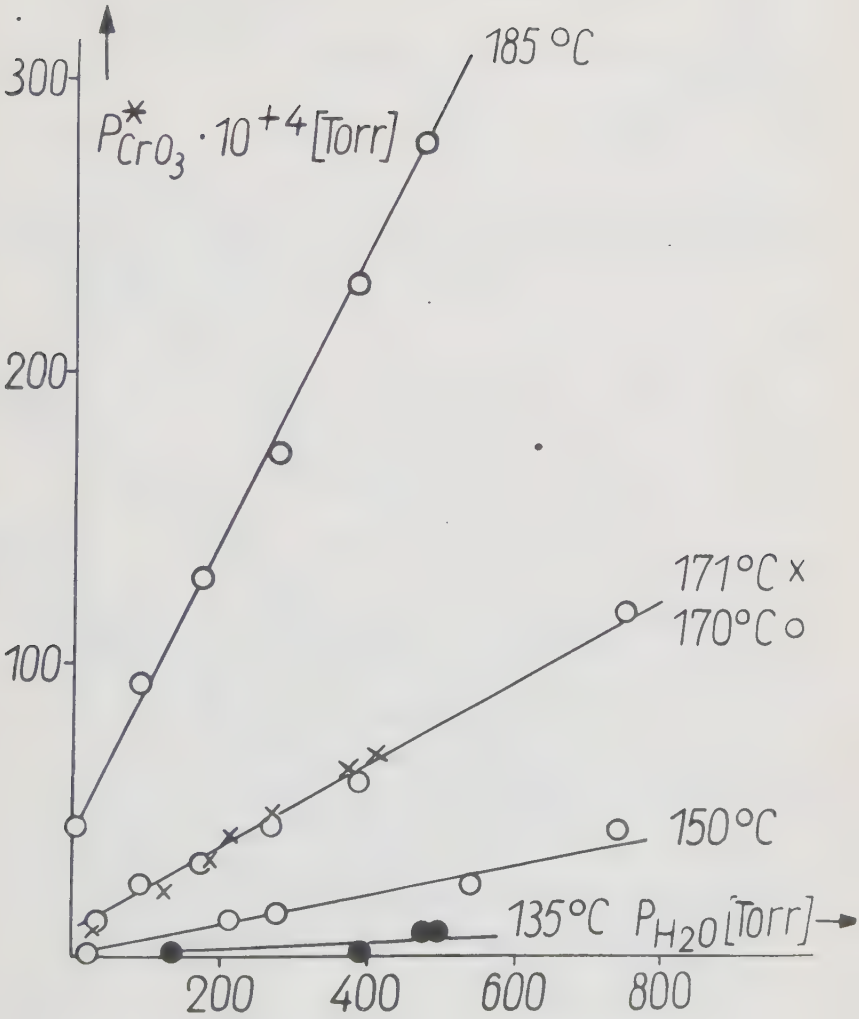


Abb. 2: Flüchtigkeit von CrO_3 in Gegenwart von Wasserdampf

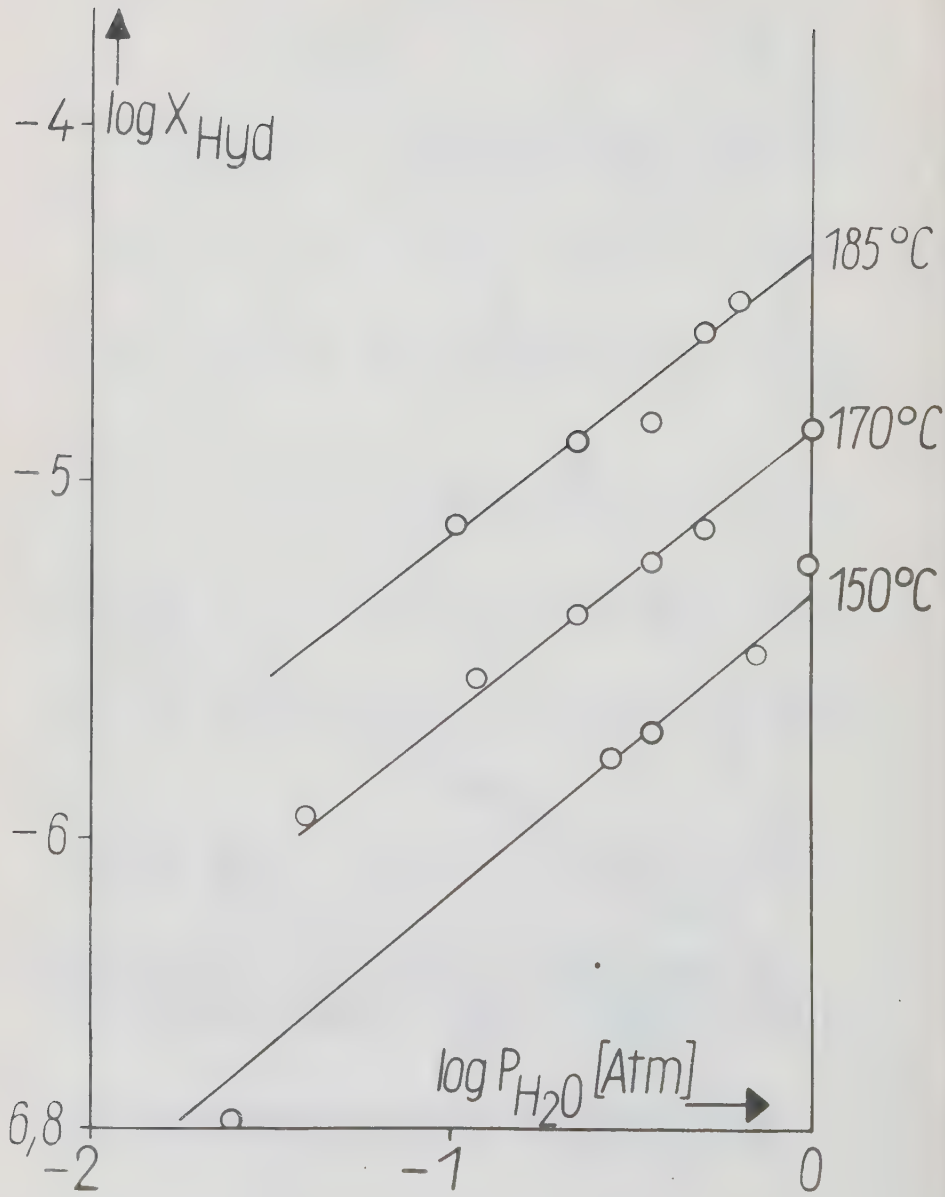


Abb. 3: Auswertung der Messungen nach II, $\dot{z}$ (6)

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ist aus Abbildung 4 ersichtlich.

Die resultierende Gerade entspricht der Beziehung (Ausgleichsrechnung)

$$\log K_p = - \frac{5048}{T} + 6,63 \qquad \text{für}$$

$15o < t(^oC) < 185$. (Der für 135 °C ermittelte K_p - Wert wurde hierzu nicht herangezogen, da er infolge zu geringer überführter Oxidmengen mit relativ grossem Fehler behaftet ist).

Hiermit ergibt sich

$$\Delta H_R^o = 23 \text{ Kcal/Mol}$$

$$\Delta S_R^o = 3o \text{ Cl/Mol}$$

Die Reaktionsenthalpie der homogenen Reaktion (9)

(9) $$CrO_3(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CrO_2(OH)_2(g)$$

errechnet sich in Verbindung mit der Sublimationsenthalpie[19] $\Delta H_S^o = 47,1$ Kcal/Mol von CrO_3, die von uns unter der Annahme ermittelt wurde, dass CrO_3 als monomolekulare Spezies in der Gasphase vorliegt. (Eine massenspektrometrische Untersuchung hierzu steht noch aus. Falls CrO_3 wie z.B. MoO_3 und WO_3 in trimerer Form in der Gasphase vorliegen würde, müsste zur Ermittlung von ΔH_H^o die Depolymerisierungsenthalpie herangezogen werden.) zu $\Delta H_H^o = - 24,1$ Kcal/Mol.

Der Wert für die Reaktionsenthalpie für die homogene Reaktion legt die Existenz eines gasförmigen Chromhydroxids $CrO_2(OH)_2$ nahe.

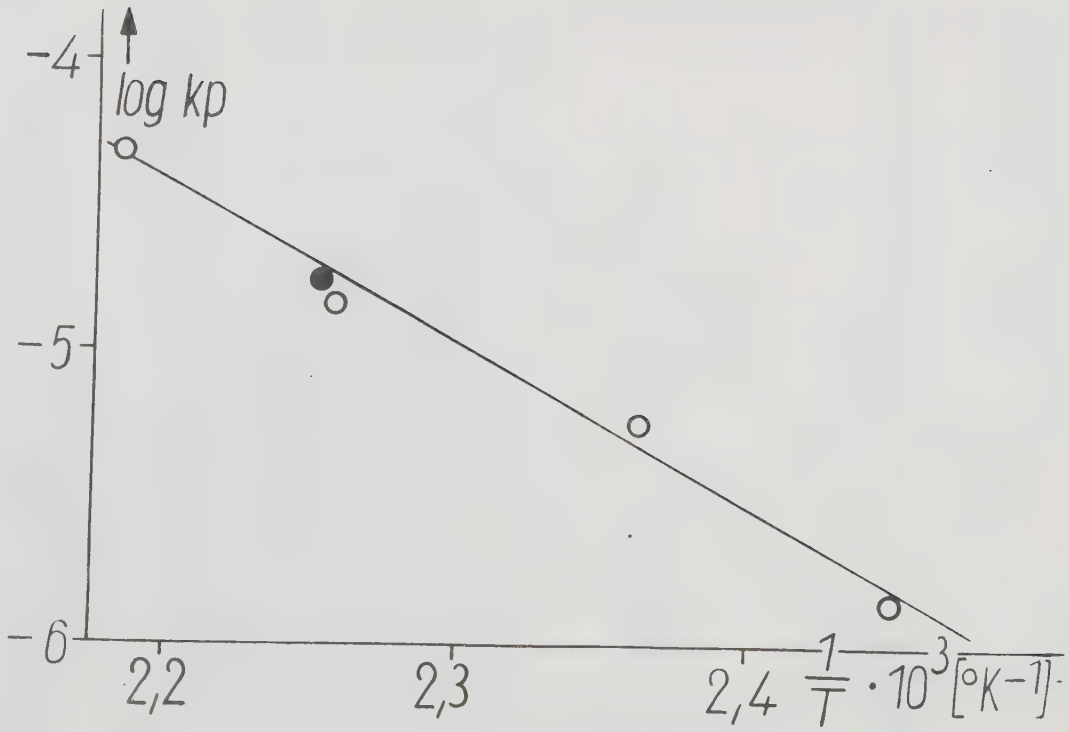


Abb. 4: Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes $CrO_{3(f)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CrO_2(OH)_{2(g)}$

3) Die Reaktion zwischen $Re_2O_{7(f)}$ und Wasserdampf[2oa)]

Eine erhöhte Flüchtigkeit von $Re_2O_{7(f)}$ in Gegenwart von Wasserdampf ist bisher noch nicht beobachtet worden. Durch folgenden Versuch wurde dieser Effekt nachgewiesen:

N_2 als Trägergas bzw. eine Mischung von N_2 mit Wasserdampf wurde bei 198°C durch eine mit Re_2O_7 gefüllte Mitführungszelle mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 6 L/Std. geleitet. Der Wasserdampfpartialdruck der Mischung betrug 9o Torr. Die Menge des überführten Re_2O_7 betrug mit N_2 als Trägergas 4,5 mg/L mit N_2 + Wasserdampf 15 mg/L.

Die quantitative Untersuchung des heterogenen Gleichgewichts gemäss

$$(1) \qquad r\,Re_2O_{7(f)} + m\,H_2O_{(g)} \rightleftharpoons [(Re_2O_7)_r \cdot m\,(H_2O)]_{(g)}$$

erfolgte durch die Mitführungsmethode, wobei Stickstoff oder Sauerstoff als Trägergas verwendet wurden. Die bei den Experimenten überführte Re_2O_7 - Menge wurde gravimetrisch, cerimetrisch[21)] und photometrisch[22)] bestimmt.

Auswertung der Messergebnisse

In Tabelle 2 sind die Messergebnisse für die Isothermen 22o, 198, 181, 175 und 163°C zusammengestellt. Trägt man $P^+_{Re_2O_7}$ gegen P_{H_2O} auf (Abb. 5) resultieren konvex gekrümmte Kurven, wählt man hingegen $[2(P^+_{Re_2O_7} - P_{Re_2O_7})]^2$ statt $P^+_{Re_2O_7}$ erhält man Geraden. (Abb. 6)

Hierbei gilt

$$(2) \qquad P^+_{Re_2O_7} = \frac{n_{Re_2O_7}}{\sum n} \cdot B \text{ und}$$

$$(3) \qquad P_{Hyd.} = P_{ReO_3(OH)} = 2(P^+_{Re_2O_7} - P_{Re_2O_7})$$

T [°C]	H_2O [g]	H_2O [Mol]	O_2 bzw. N_2 [L[	O_2 bzw. N_2 [Mol]	Re_2O_7 [mg]	Re_2O_7 [Mol]·10^3	B [Torr]	Σn [Mol]	P_{H_2O} [Torr]	$P^+_{Re_2O_7}$ [Torr]	P_{HReO_4} [Torr]	$P^2_{HReO_4}$ [Torr^2]
163	-	-	10,1	0,451	2,8	0,00578	754	0,451	-	0,0097	-	-
163	-	-	11,0	0,491	3,6	0,00743	748	0,491	-	0,0113	-	-
163	0,280	0,0156	10,4	0,464	21,8	0,0450	748	0,480	24,3	0,0701	0,1192	0,0142
163	0,312	0,0174	11,1	0,496	23,0	0,0475	750	0,513	25,4	0,0694	0,1178	0,0139
163	0,583	0,0324	9,5	0,424	28,4	0,0586	750	0,456	53,3	0,0964	0,1718	0,0295
163	1,104	0,0613	10,2	0,455	39,3	0,0811	749	0,516	89	0,118	0,214	0,0458
175	-	-	37,2	1,661	36,8	0,076	753	1,661	-	0,0345	-	-
175	0,30	0,017	6,33	0,283	26,1	0,0539	750	0,300	42,5	0,135	0,201	0,0404
175	0,47	0,026	5,40	0,241	26,8	0,0553	749	0,267	72,9	0,155	0,241	0,058
175	3,96	0,220	28,4	1,268	186	0,384	750	1,488	111	0,194	0,319	0,102
175	1,54	0,086	8,46	0,378	66,3	0,137	749	0,464	139	0,221	0,373	0,139
181	-	-	13,49	0,602	26	0,0537	751	0,602	-	0,067	-	-
181	-	-	13,04	0,582	27,5	0,0568	753	0,582	-	0,073	-	-
181	0,480	0,0267	11,81	0,527	69	0,142	744	0,554	35,9	0,191	0,242	0,059
181	0,561	0,0312	8,61	0,384	65	0,134	737	0,415	55,4	0,238	0,336	0,113
181	0,819	0,0455	9,31	0,416	74	0,153	744	0,462	73,3	0,246	0,352	0,124
181	0,700	0,0389	4,67	0,208	48,5	0,100	750	0,247	118	0,304	0,468	0,219
181	1,250	0,0694	5,62	0,251	70	0,145	737	0,320	160	0,334	0,528	0,279

Tab. 2: Flüchtigkeit von Re_2O_7 in Gegenwart von Wasserdampf (Strömungsgeschwindigkeit ca. 6L/Std.)

T	H_2O		O_2 bzw. N_2		Re_2O_7		B	$\sum n$	P_{H_2O}	$P^{+}_{Re_2O_7}$	P_{HReO_4}	$P^{2}_{HReO_4}$
[°C]	[g]	[Mol]	[L]	[Mol]	[mg]	[Mol]·10^3	[Torr]	[Mol]	[Torr]	[Torr]	[Torr]	[$Torr^2$]
198	-	-	13,02	0,581	58,6	0,121	750	0,581	-	0,156	-	-
198	0,40	0,0222	7,82	0,349	92	0,190	755	0,371	45,2	0,387	0,462	0,213
198	0,77	0,0428	8,92	0,398	140	0,289	755	0,441	73,3	0,495	0,678	0,460
198	1,31	0,0728	12,05	0,538	214	0,442	753	0,611	89,7	0,545	0,778	0,605
198	2,65	0,147	18,90	0,844	353	0,729	754	0,991	112	0,555	0,798	0,637
220	-	-	2,24	0,100	50	0,103	750	1,00	-	0,773	-	-
220	-	-	3,32	0,148	72	0,149	754	0,148	-	0,759	-	-
220	0,470	0,0261	10,8	0,482	487	1,005	744	0,509	38,2	1,47	1,40	1,96
220	0,261	0,0145	3,65	0,163	192	0,396	753	0,178	61,3	1,68	1,82	3,31
220	0,291	0,0162	2,77	0,124	175	0,361	750	0,140	80,8	1,93	2,32	5,38
220	0,339	0,0188	2,91	0,130	183	0,378	743	0,149	93,8	1,88	2,22	4,93
220	0,296	0,0164	2,23	0,0995	155	0,320	746	0,116	106	2,06	2,58	6,66
220	0,371	0,0206	2,14	0,0957	164	0,339	757	0,117	133	2,19	2,84	8,07
220	0,520	0,0289	2,31	0,103	196	0,405	746	0,132	163	2,29	3,04	9,24
220	0,698	0,0388	2,78	0,124	248	0,512	753	0,163	178	2,37	3,20	10,24

Tab. 2: Flüchtigkeit von Re_2O_7 in Gegenwart von Wasserdampf (Strömungsgeschwindigkeit ca. 6L/Std.)

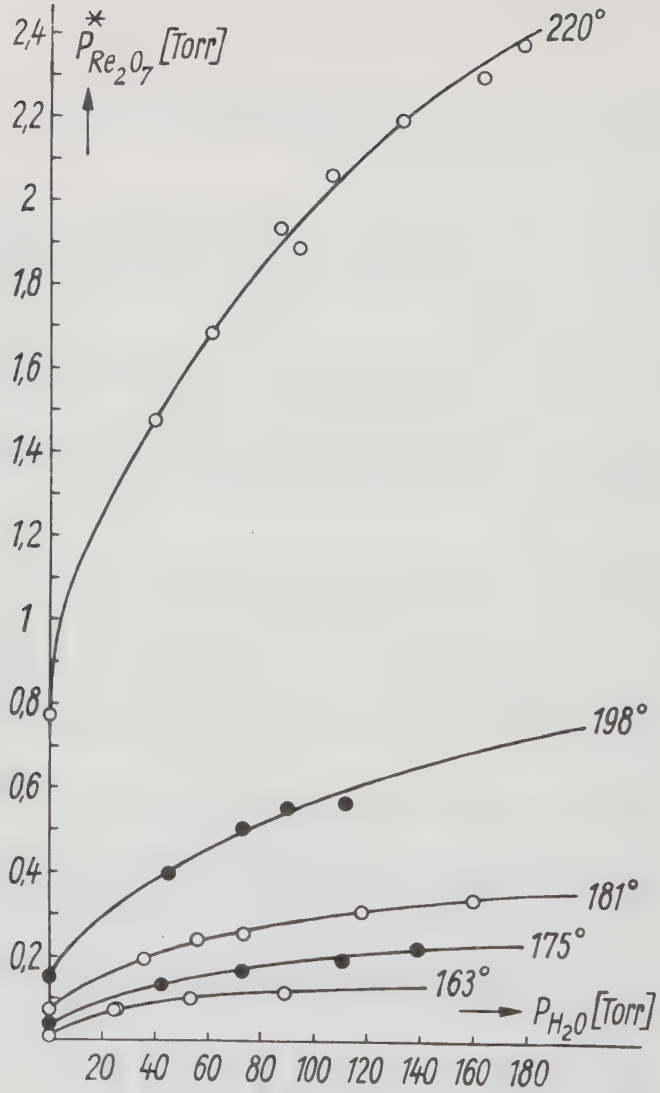


Abb. 5: Flüchtigkeit von Re_2O_7 in Gegenwart von Wasserdampf

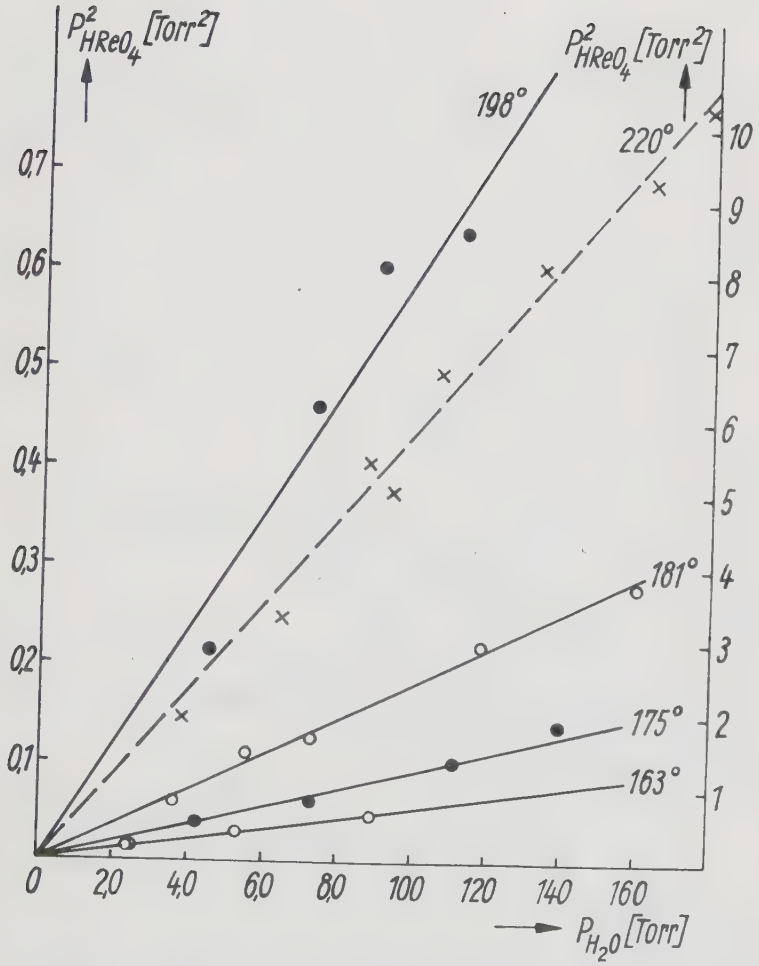


Abb. 6: Graphische Darstellung der Funktion

$$[2\,(P^{+}_{Re_2O_7} - P_{Re_2O_7})]^2 = f\,(P_{H_2O})$$

Eine weitere Auswertung der Messergebnisse (vgl. II, 2) ergibt sich aus Abb. 7 mit

$$(4) \qquad \log X_{HReO_4} = \frac{1}{2} \log K_P + \frac{m}{2} \log P_{H_2O} \qquad (P \text{ in Atm.})$$

Daraus geht hervor, dass 1. die Assoziationszahl m = 1 ist (Gleichung (1)), d.h. ein Mol H_2O reagiert mit r Formeleinheiten Re_2O_7. 2. Bei der Umsetzung von einem Mol H_2O mit r Formeleinheiten Re_2O_7 entstehen 2 Mole gasförmiges Reaktionsprodukt.

Die durch Ausgleichsrechnung ermittelten Gleichgewichtskonstanten ergeben sich zu:

$K_P^{220} = 5,72 \cdot 10^{-2}$ [Torr] $\quad K_P^{175} = 9,16 \cdot 10^{-4}$ [Torr]

$K_P^{198} = 5,86 \cdot 10^{-3}$ [Torr] $\quad K_P^{163} = 5,50 \cdot 10^{-4}$ [Torr]

$K_P^{181} = 1,80 \cdot 10^{-3}$ [Torr]

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten zeigt Abbildung 8. Die erhaltene Gerade entspricht im Temperaturintervall zwischen 163 und 220°C der Beziehung

$$(5) \qquad \log K_P = -\frac{7795}{T} + 14,44$$

eine Temperaturabhängigkeit von ΔH_R° ist demnach innerhalb der Messgenauigkeit nicht vorhanden.

Aus Gleichung (5) folgt

$\Delta H_R^\circ = 35,7$ Kcal/Mol

$\Delta S_R^\circ = 66,1$ cal/grad · Mol

Für die Formulierung der Reaktion zwischen Re_2O_7 und H_2O ist noch zu klären, ob $r > 1$ ist und ob polymere gasförmige Re_2O_7 - Moleküle

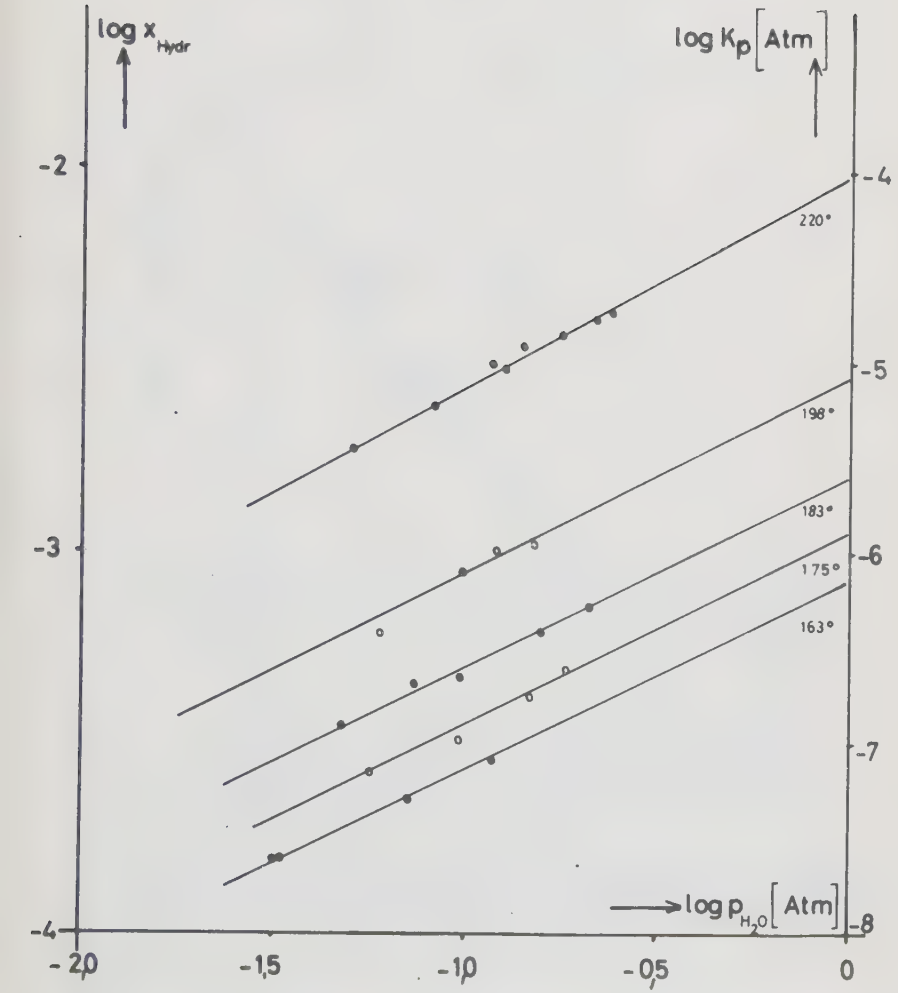


Abb. 7: Auswertung der Messergebnisse nach II, 3 (4)

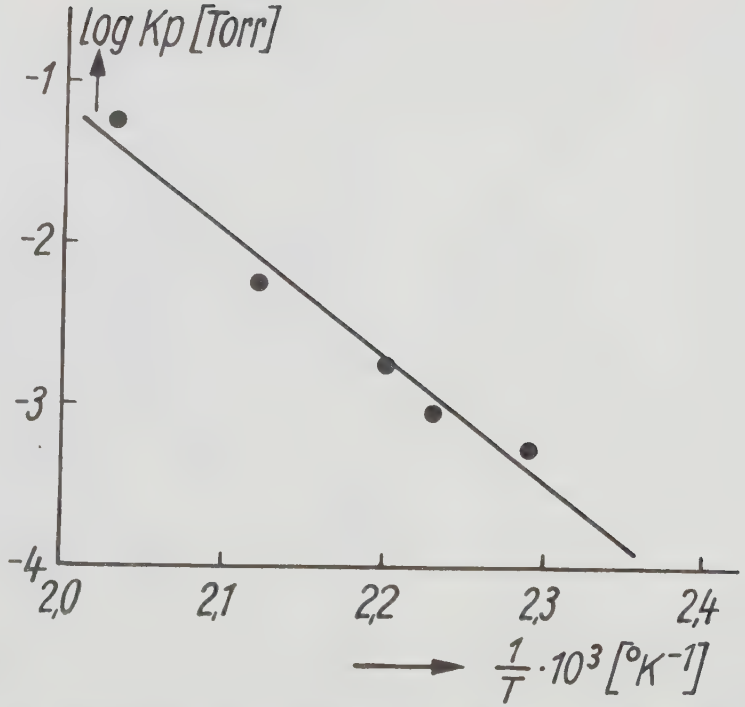
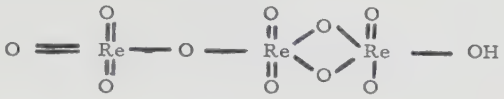
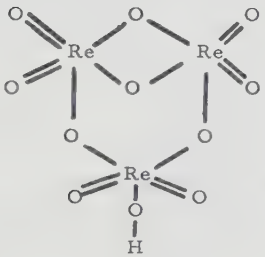


Abb. 8: Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes $Re_2O_{7(f)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons ReO_3(OH)_{(g)}$

vorliegen. Die Grösse von r lässt sich aus den Versuchsdaten nicht entnehmen[+]. Berücksichtigt man aber, dass für die Fälle $r > 1$ (r kann nur ungerade sein) Moleküle formuliert werden, beispielsweise wenn r = 3, das folgende Hydroxidmolekül $Re_3O_{10}(OH)$



bzw.



dessen Existenz im Vergleich mit dem höher symmetrischen $ReO_3(OH)$-Molekül weniger wahrscheinlich ist, dann ist r = 1 den anderen r-Werten vorzuziehen[++]. Es lässt sich also folgendes Reaktionsgleichgewicht formulieren

(6) $$Re_2O_{7(f)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2ReO_3(OH)_{(g)}$$

+) vgl. hierzu Abschätzungen der Molekülgrösse des Reaktionsproduktes aus Entropiedaten[22a].

++) Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Aufklärung der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung (1) sind im Gange. Die ersten Ergebnisse deuten ebenfalls auf die Existenz von $ReO_3(OH)_{(g)}$ als Reaktionsprodukt.

Bei Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks über P_{H_2O} = 18o Torr hinaus, verflüssigt sich der feste Bodenkörper.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen ist eine Beobachtung von GEILMANN und WEIBKE[23] bemerkenswert, die beim Eindampfen von wässrigen Perrheniumsaurelösungen Verluste an Rhenium feststellten und eine Verflüchtigung des Rheniums als „$HReO_4$" vermuten.

III. Untersuchungen bei höheren Wasserdampfdrucken

1) Die Apparatur[24] und die Durchführung der Messungen

Für die Untersuchung wird im Prinzip eine ähnliche Apparatur verwendet wie bei niederen Wasserdampfdrucken (Abb. 9 und Abb. 1o). Aus dem Wasserbehälter (1) (im Ofen I) strömt Wasserdampf durch die mit einem Widerstandsofen II beheizte und mit Oxid gefüllte Reaktionszelle (2). Der mit Reaktionsprodukten gesättigte Wasserdampf wird mit einem Ventil[25] (mit 4 mm Durchgang) zur Regelung der Strömungsgeschwindigkeit entspannt und mit einer Kühlschlange (4) auf ca. 4o°C abgekühlt. Das transportierte Oxid, das meist im Wasser gelöst ist, wird im aufgefangenen und gewogenen Wasser photometrisch bestimmt. Die Ermittlung der TeO_2-Menge erfolgt mit Thioharnstoff[26], die der CrO_3-Menge mit Diphenylcarbazid[18]. Die Bauelemente der Apparatur sind aus Remanit[27] 188o SST und so berechnet, dass bis zu 5oo atm. bei einer maximalen Temperatur von 6oo°C gearbeitet werden kann. Eine die Auswertung der Messergebnisse störende Korrosion der Innenteile der Apparatur konnte nicht festgestellt werden.

Der Wasserbehälter [Abb. 11; (1)] mit einem Volumen von 25o cm^3 und die Reaktionszelle [Abb. 12; (2)] mit einem Volumen von 2o cm^3 sind mit einer Bridgeman-Dichtung[28] versehen. Die Bohrung am Ausgang der Reaktionszelle wird möglichst eng gewählt (Ø ca. 1 mm), so dass sich keine Diffusionsstörung bemerkbar macht. Die Verbindung der Apparaturteile erfolgt mit Zwischenstücken der Firma A. Hofer[25]. Die plangedrehten Flansche der Zwischenstücke sind mit entsprechenden Flanschen der Apparateteile mit Doppelmuttern verbunden. Vor jedem Versuch werden die Schraubgewinde mit Molybdänsulfidpaste bestrichen, um ein Festfressen zu vermeiden. Bei manchen Versuchen wurden die Verbindungsstücke mit Heizmanschetten (3) zusätzlich geheizt.

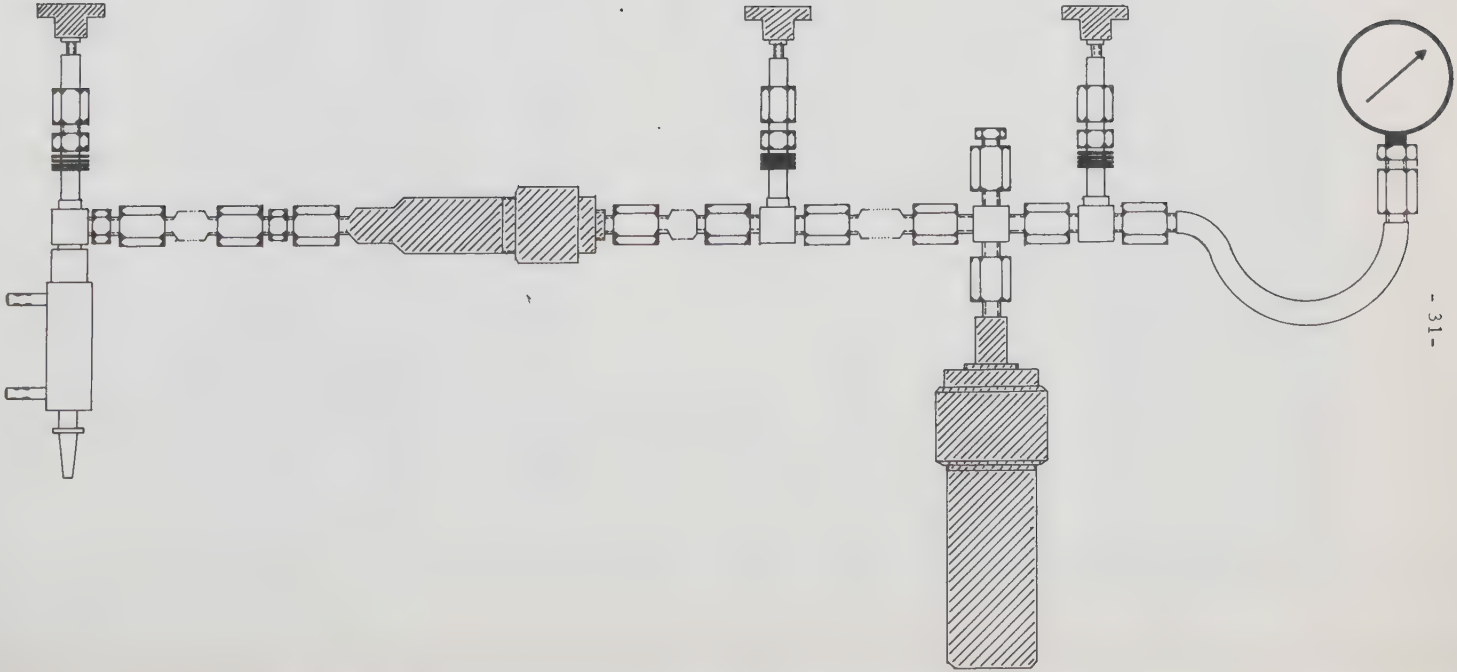


Abb. 9: Apparatur für Messungen bei höheren Wasserdampfdrucken

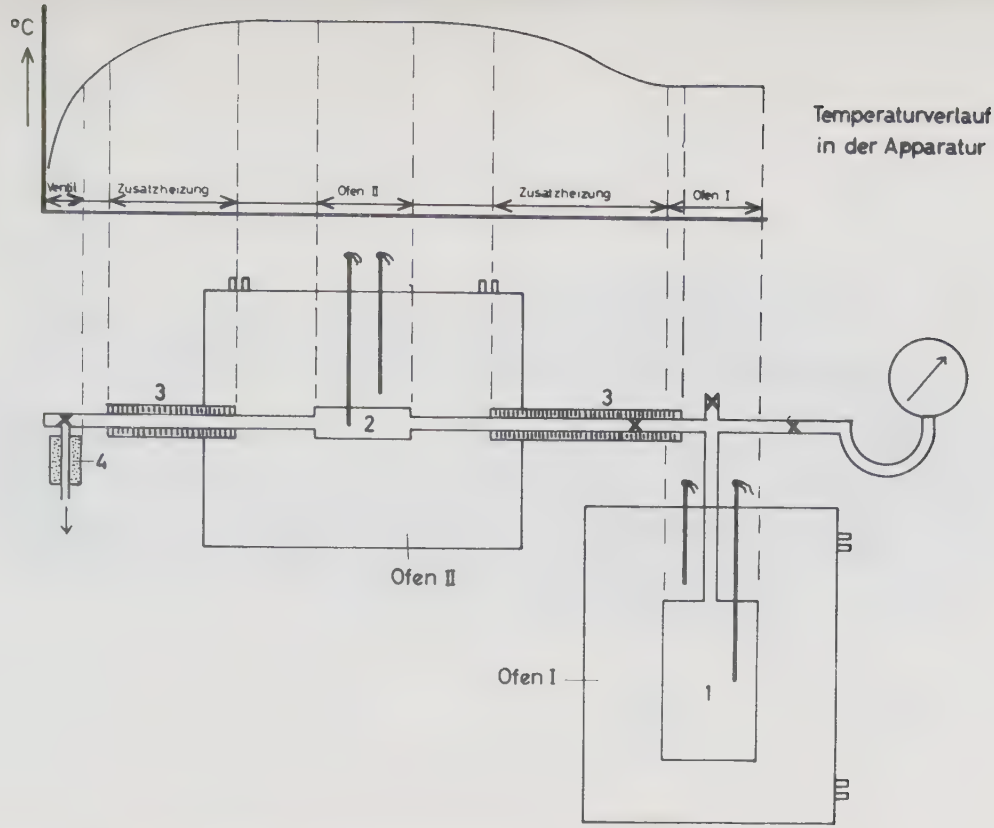


Abb. 1o: Schematische Darstellung der Apparatur

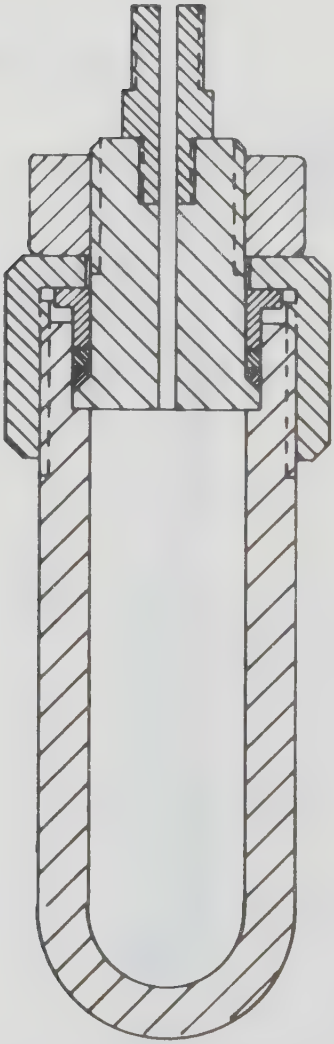


Abb. 11: Wasserbehälter

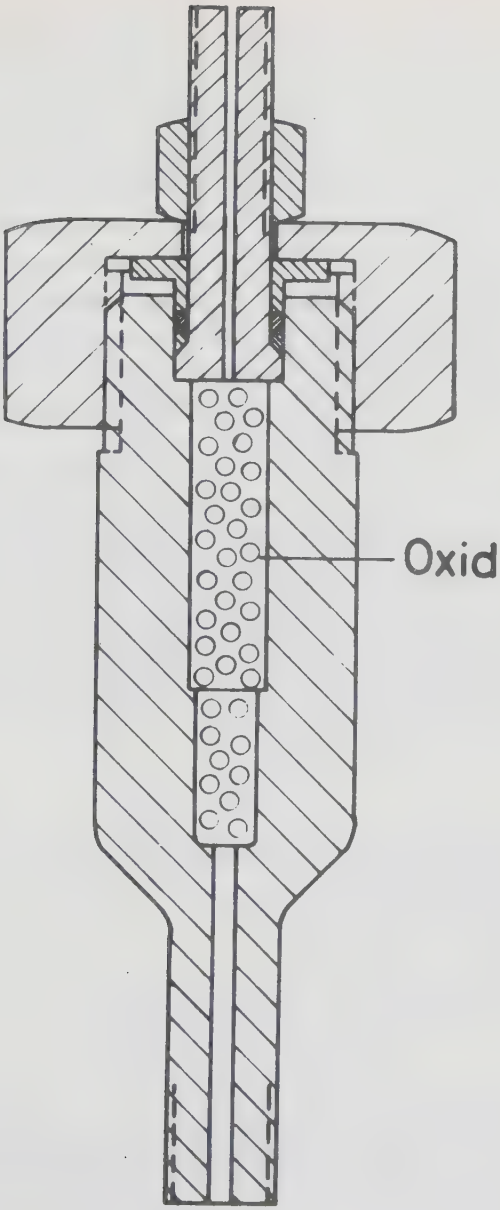


Abb. 12: Reaktionszelle

Die Temperaturregelung der Widerstandsöfen I und II erfolgte mit Thermoelementen als Temperaturfühler und Fallbügelreglern. Die Temperatur in der Reaktionszelle und im Wasserbehälter wurde mit geeichten Platin-Widerstandsthermometern bestimmt, die Wasserdampfdrucke wurden mit einem Satz von Manometern gemessen[25]. Im unterkritischen Bereich ergab sich Übereinstimmung zwischen Manometerdruck, gemessener Sattdampftemperatur und dem aus den VDI-Wasserdampftafeln[29] abgelesenen Sattdampfdruck bei entsprechender Temperatur. Die Dichten im überkritischen Gebiet wurden den Tabellen von HOLSER und KENNEDY[30] entnommen.+)

Bei Versuchen mit CrO_3 befand sich die Substanz in einer beiderseits perforierten Glaspatrone, während beim TeO_2 die Reaktionszelle mit kleinen Stücken von ca. 2 mm Ø beschickt wurde. Durch Vorversuche überzeugt man sich einerseits, ob man sich im Sättigungsgebiet befindet[15] und zum anderen wird durch einen Vorlauf der Fehler, der sich durch das Totvolumen der Apparatur ergeben würde, eliminiert. Eine Strömungsgeschwindigkeit von ca. 12 g Wasser pro Stunde erwies sich als günstig.

Mit folgenden maximalen Fehlern kann gerechnet werden:

Temperaturkonstanz: $\pm$ 3°C
Bestimmung der Oxidmenge: $\pm$ 5 %
Bestimmung der Wassermenge: $\pm$ 1 %
Druckablesung: $\pm$ 3 Atm. oberhalb 100 Atm.
$\pm$ 2 Atm. unterhalb 100 Atm.
$\pm$ 0,2 Atm. unterhalb 10 Atm.

+) Zur Ermittlung der Wasserdampfdichten im unterkritischen und überkritischen Gebiet wurden neben den erwähnten Wasserdampftafeln[29][30] die Tabellen von M. P. WUKALOWITSCH (Thermodynamische Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes, Berlin, 1954) benutzt.

2) Theoretische Grundlagen und Auswertung der Messergebnisse

Zweck unserer Messung ist es, die Stöchiometrie der allgemeinen Reaktionsgleichung gemäss (1) zu ermitteln, d.h. die Assoziationszahl m und die Aggregationszahl r zu bestimmen. Im Gegensatz zu unseren Versuchen bei niederen Drucken ist es einerseits nicht mehr gerechtfertigt, die näherungsweise Gültigkeit des idealen Gasgesetzes anzunehmen, zum anderen muss evtl. bei höheren Drucken die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials in Betracht gezogen werden. Für die Gleichung (1) ergibt sich

$$(5) \qquad \overline{K}_{c,a} = \frac{c_{Verb.}}{(c_{H_2O})^m (a_{Oxid})^r} =$$

$$(6) \qquad = \frac{(n_{Verb.}/V)}{(n_{H_2O}/V)^m (a_{Oxid})^r}$$

(V = Gesamtvolumen des Reaktionsraumes)

$$(7) \qquad = \frac{n_{Verb.}}{n_{H_2O}} \cdot \left(\frac{V_{H_2O}}{n_{H_2O}}\right)^{m-1} \cdot \frac{1}{(a_{Oxid})^r}$$

(Unter der näherungsweisen Annahme $V = V_{H_2O}$)

$$(8) \qquad = \frac{X_{Verb.}}{(\overline{\rho}_{H_2O})^{m-1} (a_{Oxid})^r}$$

(Unter der Annahme $n_{H_2O} = \sum n_i$)

Weiterhin ergibt sich

$$(9) \qquad K_{c,a} = \frac{X_{Verb.}}{(\rho_{H_2O})^{m-1} (a_{Oxid})^r}$$

daraus folgt

(1o) $$\log X_{Verb.} = (m-1) \log \rho_{H_2O} + \log K_{c,a} + r \log a_{Oxid}$$

Um auf dem Term $r \log a_{Oxid}$ näher einzugehen, berücksichtigen wir die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials des Bodenkörpers

(11) $$\left(\frac{\partial \mu_{Oxid}}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_{Oxid}$$

Durch Integration ergibt sich unter der näherungsweisen Annahme $\frac{\partial \bar{V}_{Oxid}}{\partial P} = 0$ und mit der unteren Integrationsgrenze P = 1 Atm.

(12) $$\mu^P_{Oxid} - \mu^o_{Oxid} = \bar{V}_{Oxid} (P - 1) \approx P \cdot \bar{V}$$

(Unter der Annahme $P \gg 1$ Atm.)

Mit $\mu = \mu_o + RT \ln a$ ergibt sich dann

(13) $$\ln a = \frac{\bar{V}_{Oxid} \cdot P}{RT}$$

Eine Abschätzung für log a ergibt innerhalb des hier untersuchten Druckbereiches, dass das Glied r log a näherungsweise unberücksichtigt bleiben kann, d.h. dass unsere Auswertung der Messergebnisse gemäss

(14) $$\log X_{Oxid} = (m - 1) \log \rho_{H_2O} + \log K_c$$

erfolgen kann.

Mit den Hilfsmitteln der statistischen Mechanik und ihrer Anwendung auf nicht ideale Gasmischungen wurden von FRANCK[31] entsprechende

Beziehungen abgeleitet+):

(15) $$\log X_{Oxid} = a \cdot \rho_{H_2O} + b$$

(geringe Dichte und geringe Wechselwirkung)

und

(16) $$\log X_{Oxid} = c \cdot \log \rho_{H_2O} + d$$

(grosse Wasserdichten und grosse Wechselwirkung)

Die in Gleichung 15 und 16 auftretenden Grössen a, b, c und d sind temperaturabhängige Konstanten. Weiterhin ist zu sagen, dass die Auswertung der Ergebnisse nach Gleichung (14) einen Dichtebereich voraussetzt, in dem nur ein Gleichgewicht des Typs (1) mit definiertem m und r vorliegt. Die Auswertung erfolgt zunächst mit einem geschätzten Wert von r = 1. Dies ermöglicht es, aus dem Verlauf der Funktion $\log X_{Oxid} = f(\log \rho_{H_2O})$ Dichtebereiche abzugrenzen, in denen m bestimmte Werte einnimmt, da m unabhängig von r ist. Nach Ermittlung von m wird das am wahrscheinlichsten erscheinende r angenommen.

+) Weitere Auswertungsmöglichkeiten geben KENNEDY[32], JASMUND[33], MOSEBACH[34], WASSERBURG[35], WOOD[36] und BRADY[37] an.

3) Die Reaktion zwischen $TeO_{2(f)}$ und Wasserdampf[37a)]

Die Reaktion zwischen $TeO_{2(f)}$ und Wasserdampf bei niederen Wasserdampfdrucken ist von uns untersucht worden[1o)]. Das gemessene Gleichgewicht wurde formuliert nach

$$TeO_{2(f)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons TeO_2(OH)_{2(g)}$$

Es erschien interessant, den Untersuchungsbereich auf höhere Wasserdampfdichten auszudehnen. Die Messungen wurden bei 418 und 47o°C durchgeführt, die Ergebnisse sind aus Tabelle 3 ersichtlich. Aus dem Verlauf der Funktion (siehe Abb. 13)

$$\log X_{TeO_2} = (m-1) \log \rho_{H_2O} + \log K_c \qquad (14)$$

erhält man für den Dichtebereich $o,o1 < \rho_{H_2O}$ (g/cm^3) $< o,6$ $m = 2$. Es lassen sich damit z.B. für r = 1, 2 und 3 folgende Reaktionsgleichgewichte diskutieren:

$$TeO_{2(f)} + 2\ H_2O_{(g)} \rightleftharpoons Te(OH)_{4(gel)} \qquad (17)$$

$$2\ TeO_{2(f)} + 2\ H_2O_{(g)} \rightleftharpoons Te_2O_2(OH)_{4(gel)} \qquad (18)$$

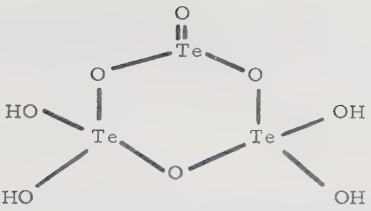
$$3\ TeO_{2(f)} + 2\ H_2O_{(g)} \rightleftharpoons Te_3O_4(OH)_{4(gel)} \qquad (19)$$

Für die möglichen Species $Te(OH)_4$, $Te_2O_2(OH)_4$ und $Te_3O_4(OH)_4$ werden folgende Strukturformeln vorgeschlagen:

I. $Te(OH)_4$

II.

III.



Die obigen Reaktionen lassen sich mit unseren Messungen nicht unterscheiden. Die Messwerte wurden daher für die uns am wahrscheinlichsten erscheinende Reaktion r = 1 ausgewertet+). Eine Verbindung mit der Brutto-Zusammensetzung $TeO_2 \cdot 2H_2O$ ist bisher unbekannt.

+) Diese Annahme erscheint empirisch gerechtfertigt, da aus Untersuchungen anderer Systeme Oxid/Wasser nur bei höheren Löslichkeitsanstiegen als mit m = 2 Aggregationszahlen r > 1 wahrscheinlich gemacht wurden[1].

Nr.	P_{H_2O} [Atm]	H_2O [g]	H_2O [Mol]	TeO_2 [mg]	TeO_2 [Mol]$\cdot 10^6$	$X_{Ox} \cdot 10^5$	log X_{Ox}	log ρ_{H_2O} [g/cm^3]
1	3	5,642	o,3134	o,o276	o,173	o,o551	-6,259	-3,o33
2	4	4,823	o,2679	o,o251	o,157	o,o586	-6,232	-2,9o9
3	4	5,344	o,2969	o,o227	o,142	o,o477	-6,321	-2,9o9
4	5	2,916	o,162o	o,o147	o,o92	o,o568	-6,246	-2,811
5	11	4,387	o,2437	o,o251	o,157	o,o644	-6,191	-2,465
6	21	3,44o	o,1911	o,o324	o,2o3	o,1o6	-5,975	-2,179
7	21	2,448	o,136o	o,o252	o,158	o,116	-5,936	-2,179
8	32	2,o94	o,1163	o,o486	o,3o5	o,261	-5,583	-1,991
9	32	1,534	o,o852	o,o377	o,236	o,277	-5,558	-1,991
1o	62	3,745	o,2o81	o,214	1,34	o,644	-5,191	-1,685
11	66	4,o86	o,227o	o,228	1,43	o,631	-5,2oo	-1,655
12	68	3,432	o,19o7	o,177	1,11	o,582	-5,235	-1,641
13	7o	1,617	o,o898	o,o96	o,6o	o,667	-5,176	-1,627
14	7o	5,571	o,3o95	o,452	2,83	o,914	-5,o39	-1,627
15	8o	3,798	o,211o	o,33o	2,o7	o,982	-5,oo8	-1,563
16	1oo	4,472	o,2484	o,388	2,43	o,978	-5,oo9	-1,453
17	1oo	3,561	o,1978	o,424	2,66	1,345	-4,871	-1,453
18	11o	3,549	o,1972	o,345	2,16	1,o95	-4,961	-1,4o4
19	12o	3,653	o,2o29	o,498	3,12	1,537	-4,813	-1,358

Tab. Löslichkeit von TeO_2 in Wasserdampf bei 418°C

Nr.	P_{H_2O}	H_2O		TeO_2		$X_{Ox} \cdot 10^5$	log X_{Ox}	log ρ_{H_2O}
	[Atm]	[g]	[Mol]	[mg]	[Mol]$\cdot 10^6$			[g/cm^3]
20	135	10,265	0,5703	1,26	7,89	1,383	-4,859	-1,295
21	190	1,915	0,1064	0,546	3,42	3,214	-4,492	-1,092
22	190	2,762	0,1534	0,559	3,50	2,282	-4,642	-1,092
23	200	2,514	0,1397	0,444	2,78	1,990	-4,701	-1,057
24	215	1,558	0,0866	0,428	2,68	3,095	-4,509	-1,008
25	240	1,572	0,0873	0,589	3,69	4,227	-4,374	-0,923
26	310	3,523	0,1957	2,63	16,48	8,421	-4,075	-0,654
27	330	2,157	0,1198	1,44	9,02	7,529	-4,123	-0,569
28	340	2,487	0,1382	1,51	9,46	6,845	-4,165	-0,528
29	355	4,120	0,2289	5,00	31,33	13,69	-3,864	-0,476
30	355	4,452	0,2473	4,37	27,38	11,07	-3,956	-0,476
31	360	3,358	0,1866	3,27	20,49	10,98	-3,959	-0,458
32	360	2,434	0,1352	2,06	12,91	9,55	-4,021	-0,458
33	370	3,225	0,1792	3,72	23,31	13,01	-3,886	-0,430
34	380	2,901	0,1612	3,02	18,92	11,73	-3,931	-0,405
35	380	4,605	0,2558	5,17	32,39	12,66	-3,898	-0,405
36	380	2,609	0,1449	3,22	20,18	13,93	-3,856	-0,405
37	400	3,012	0,1673	4,08	25,56	15,28	-3,816	-0,369
38	450	3,596	0,1998	4,80	30,08	15,06	-3,822	-0,300

Tab. 3: Löslichkeit von TeO_2 in Wasserdampf bei 418°C

Nr.	P_{H_2O} [Atm]	H_2O [g]	[Mol]	TeO_2 [mg]	[Mol]$\cdot 10^6$	$X_{Ox} \cdot 10^5$	log X_{Ox}	log ρ_{H_2O} [g/cm^3]
39	3,4	2,472	o,1373	o,o493	o,3o9	o,225	-5,648	-3,o11
4o	5	3,139	o,1744	o,o875	o,548	o,314	-5,5o3	-2,843
41	11	1,926	o,1o7o	o,o541	o,339	o,317	-5,5oo	-2,498
42	2o	4,2o8	o,2338	o,315	1,974	o,844	-5,o74	-2,235
43	2o	2,611	o,1451	o,141	o,882	o,6o9	-5,216	-2,235
44	4o	2,52o	o,14oo	o,373	2,337	1,669	-4,778	-1,925
45	6o	2,663	o,1479	o,665	4,167	2,817	-4,55o	-1,741
46	1oo	1,89o	o,1o5o	o,881	5,52o	5,257	-4,279	-1,5o1
47	1oo	3,457	o,1921	1,36	8,521	4,436	-4,353	-1,5o1
48	12o	2,737	o,1521	1,94	12,16	7,995	-4,o97	-1,412
49	14o	2,4o8	o,1338	1,58	9,9o	7,399	-4,131	-1,335
5o	18o	2,o85	o,1158	1,65	1o,34	8,929	-4,o5o	-1,2o3
51	2oo	2,845	o,1581	3,28	2o,55	13,oo	-3,886	-1,145
52	2oo	2,5o3	o,1391	2,45	15,35	11,o4	-3,958	-1,145
53	2oo	3,176	o,1764	4,24	26,57	15,o6	-3,822	-1,145
54	36o	2,739	o,1522	7,34	45,99	3o,22	-3,52o	-o,757
55	375	2,246	o,1248	5,4o	33,83	27,11	-3,567	-o,725
56	375	2,o39	o,1133	5,42	33,96	29,97	-3,523	-o,725
57	38o	2,192	o,1218	6,72	42,11	34,57	-3,461	-o,714
58	39o	1,987	o,11o3	5,15	32,27	29,26	-3,534	-o,693
59	4oo	2,o45	o,1136	7,44	46,62	41ρ4	-3,387	-o,672
6o	45o	2,133	o,1185	6,73	42,17	35,59	-3,449	-o,574

Tab. 3: Löslichkeit von TeO_2 in Wasserdampf bei 47o°C

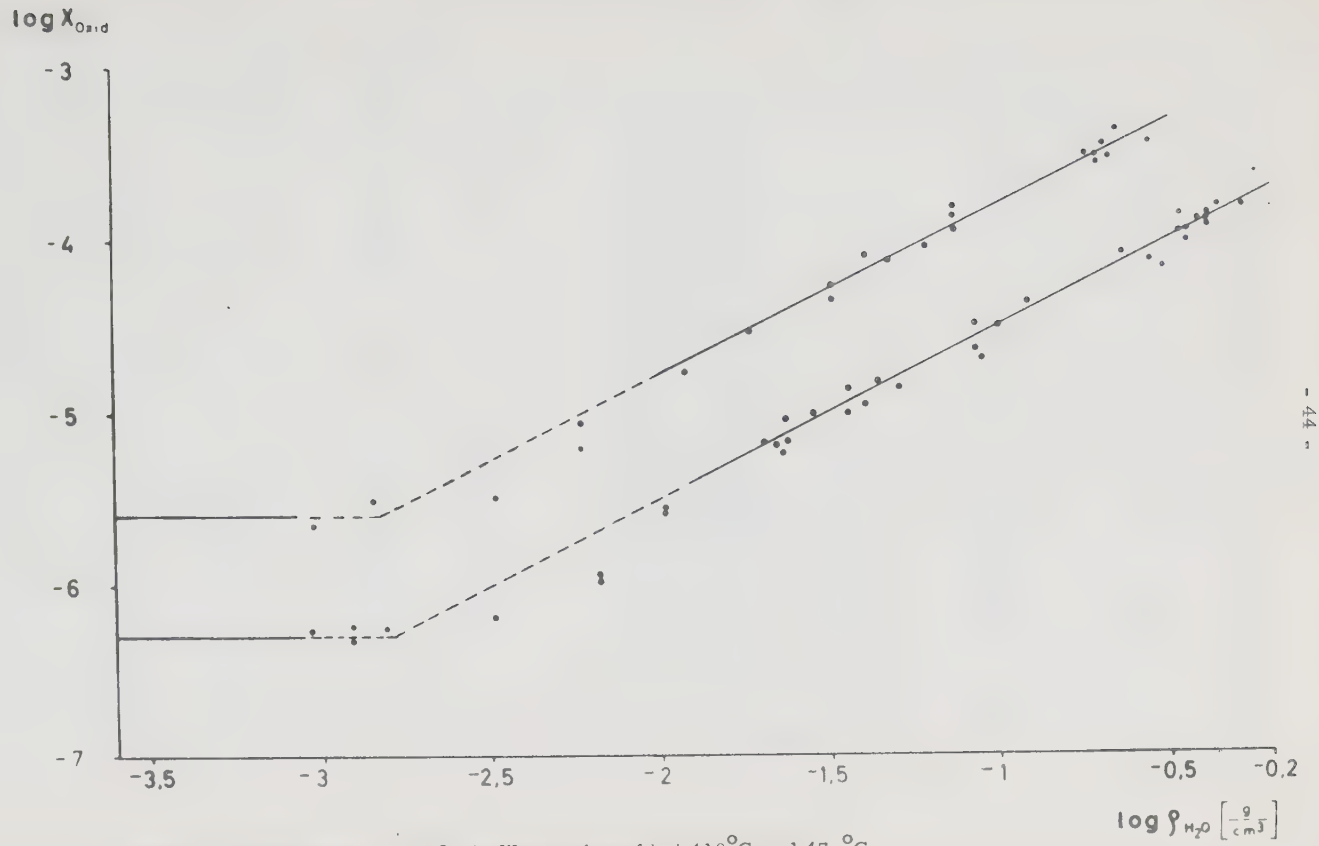


Abb. 13: Löslichkeit von TeO_2 in Wasserdampf bei 418°C und 470°C

4) Die Reaktion zwischen $CrO_{3(f)}$ und Wasserdampf[37a)]

(vgl. II, 2)

Mit der anfangs erwähnten Apparatur untersuchten wir das Gleichgewicht gemäss (1) für Wasserdampfpartialdrucke von 1 bis 7 Atm. Höhere Drucke lassen sich nicht realisieren, da innerhalb der Apparatur der Temperaturgradient in Strömungsrichtung positiv sein muss, der Bodenkörper jedoch bei 198°C unter Zersetzung schmilzt.

Die Löslichkeit von CrO_3 in Wasserdampf wurde zu 38 ppm bei 155°C und zu 259 ppm bei 187°C für den Dichtebereich $0{,}001 < \rho_{H_2O} < 0{,}003$ bestimmt. Die Messergebnisse sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

Die graphische Auftragung der Isothermen von $-\log X_{CrO_3}$ nach $-\log \rho_{H_2O}$ zeigt Geraden parallel zur Abszisse (siehe Abb. 14). Daraus ist zu entnehmen, dass sich die Assoziationszahl $m = 1$ in dem Dichtebereich $\rho_{H_2O} < 0{,}003$ g/cm^3 nicht ändert bzw. die Reaktionsgleichung im ganzen angegebenen Dichtebereich gültig ist.

Nr.	T [°C]	P_{H_2O} [Atm]	CrO_3 [mg]	CrO_3 [Mol]·10^6	H_2O [g]	H_2O [Mol]	$X_{CrO_3} \cdot 10^6$	$\log \rho_{H_2O}$ [g/cm³]	$\log X_{CrO_3}$
1.	155	2,1	0,102	1,02	2,738	0,1521	6,71	-2,975	-5,173
2.	155	2,1	0,114	1,14	3,182	0,1768	6,45	-2,975	-5,190
3.	155	3,2	0,203	2,03	5,272	0,2929	6,93	-2,788	-5,159
4.	155	3,8	0,090	0,90	2,246	0,1248	7,21	-2,711	-5,142
1.	187	1,8	0,257	2,57	0,952	0,0529	48,6	-3,076	-4,313
2.	187	2,0	1,14	11,4	4,322	0,2401	47,5	-3,029	-4,323
3.	187	3,1	0,349	3,49	1,357	0,0754	46,3	-2,837	-4,334
4.	187	3,7	0,392	3,92	1,550	0,0861	45,5	-2,758	-4,342
5.	187	3,8	1,12	11,2	4,032	0,2240	50,0	-2,746	-4,301
6.	187	4,0	1,07	10,7	4,467	0,2482	43,1	-2,723	-4,365
7.	187	5,3	0,946	9,46	3,719	0,2066	45,8	-2,598	-4,339
8.	187	6,0	0,890	8,90	3,401	0,1890	47,1	-2,542	-4,327
9.	187	7,1	1,21	12,1	4,734	0,2630	46,0	-2,466	-4,337

Tab. 4: Löslichkeit von CrO_3 in Wasserdampf

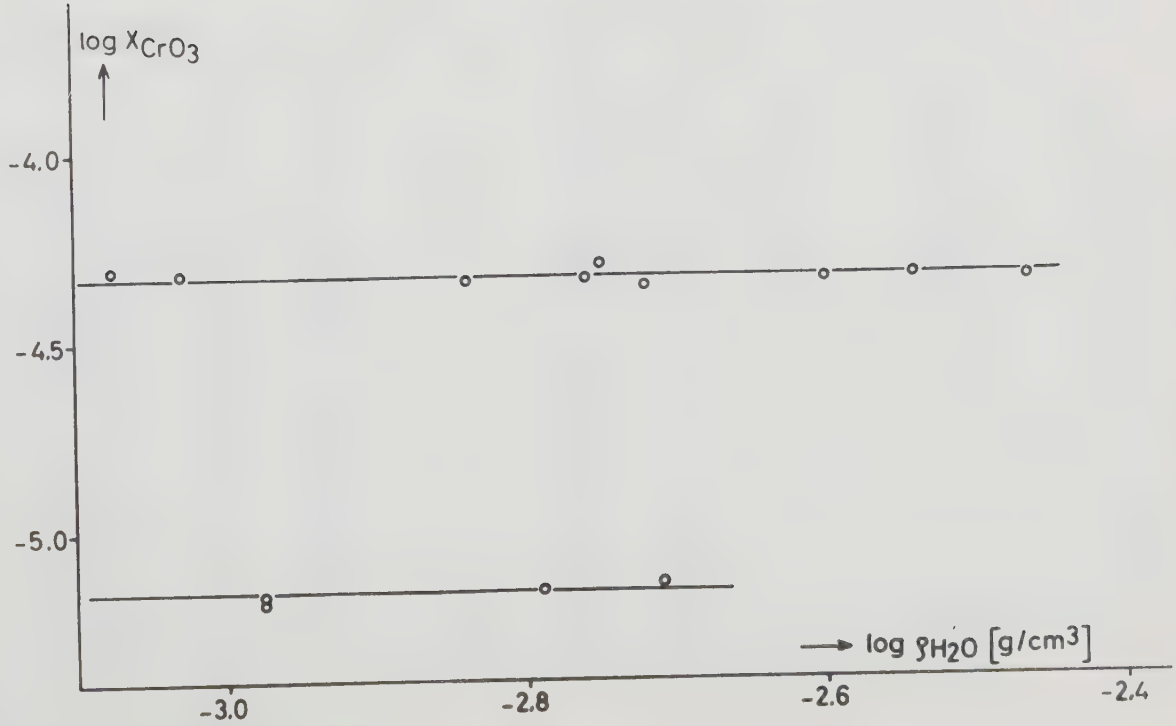


Abb. 14: Löslichkeit von CrO_3 in Wasserdampf bei 155°C und 187°C

5) Diskussion

Aus Untersuchungen über die Einwirkung von Wasserdampf auf Oxide bei höheren Temperaturen und Drucken ist ersichtlich, dass die starke Erhöhung der Flüchtigkeit (erhöhte Löslichkeit) durch den Poyntingeffekt, der durch die Erhöhung des chemischen Potentials des Bodenkörpers mit steigendem äusseren Druck bedingt ist, nicht erklärt werden kann. Dies zeigt auch eine Abschätzung gemäss

$$\ln \frac{P}{P_1} = \frac{\bar{V}\,(P_a - 1)}{RT}$$

Der starke Flüchtigkeitsanstieg (erhöhte Löslichkeit) lässt sich daher nur (zumindest im hier untersuchten Druckbereich) durch starke Wechselwirkung zwischen dem Oxid und Wasserdampf erklären. Stellt man die Reaktionen bei niederen Wasserdampfdichten denen bei höheren gegenüber, so lässt sich dazu folgendes sagen. Bei niederen Dichten haben wir heterogene Gleichgewichtsreaktionen vor uns, bei denen man Wasserdampf und Reaktionsprodukt (Hydroxid) in erster Näherung als ideale Gase ansehen kann.
Bei höheren Drucken sind viele Eigenschaften des Wasserdampfs wie z.B. Dichte, Dielektrizitätskonstante und Zähigkeit vergleichbar mit entsprechenden Werten polarer organischer Lösungsmittel. Die Phase Wasserdampf hat die Eigenschaften eines elektrolytischen Lösungsmittels, so dass Dissoziationen und Hydrolysereaktionen möglich sind. Daraus folgt, dass eine vereinfachende Betrachtung wie bei geringen Wasserdichten nicht mehr möglich ist. Man muss hier beides in Betracht ziehen (zumindest in unserem Falle System Oxid/Wasser): die Reaktion des Bodenkörpers mit dem Wasserdampf zu einer definierten Species (Hydroxid) und die Lösungsreaktion

$$[(\text{Oxid})_r \; m\,H_2O]_{(g)} \rightleftharpoons [(\text{Oxid})_r \; m\,H_2O]_{(gel)} \qquad (2o)$$

Hieraus ist ersichtlich, dass die Interpretation von eventuell anzugebenden thermochemischen Daten bei Reaktionen, die wir hier untersucht haben, schwierig ist.

IV Dampfdruckmessungen[+)]

1) Dampfdruck des $CrO_{3(f)}$ [19)]

Bisher liegen keine Angaben über Dampfdrucke des CrO_3 in der Literatur vor. Dampfdruckmessungen mit Hilfe der Mitführungsmethode (Photometrische Bestimmung des CrO_3 mit Diphenylcarbazid; Trägergas N_2 bzw. O_2) lassen sich nur innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles durchführen, da die Zersetzung von CrO_3 oberhalb des Schmelzpunktes von 198°C merkbar wird und für niedrigere Temperaturen als 175°C die überführten Oxidmengen zu gering werden. Die Messergebnisse sind aus Tabelle 5 ersichtlich. Abbildung 15 zeigt die Darstellung im log P - $\frac{1}{T}$ - Diagramm und als Dampfdruckgleichung ergibt sich mit Hilfe der Ausgleichsrechnung

$$\log P_{CrO_3(Torr)} = - \frac{10,30}{T} \cdot 10^3 + 20,14$$

für $448 < T\,(^oK) < 468$

Die Sublimationsenthalpie errechnet sich zu $\Delta H_s^o = 47,1$ Kcal/Mol. Als Näherungswert für die Schmelzwärme von CrO_3 ergibt sich $\Delta H_f^o = 19$ Kcal/Mol unter Zugrundelegung eines näherungsweise ermittelten Wertes von ARIJA et al.[38)] für die Verdampfungswärme von $\Delta H_s^o = 28$ Kcal/Mol. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt unter der Annahme, dass CrO_3 als monomere Species in der Gasphase vorliegt[39)].

Tabelle 5

Dampfdrucke des CrO_3

T(°K)	P_{CrO_3} (Torr)
448	$1,56 \cdot 10^{-3}$
453	$2,18 \cdot 10^{-3}$
458	$4,35 \cdot 10^{-3}$
463	$7,57 \cdot 10^{-3}$
468	$14,17 \cdot 10^{-3}$

+) Die Dampfdruckmessungen von CrO_3 und Re_2O_7 wurden unabhängig von den Arbeiten aus II, 2 und II, 3 durchgeführt.

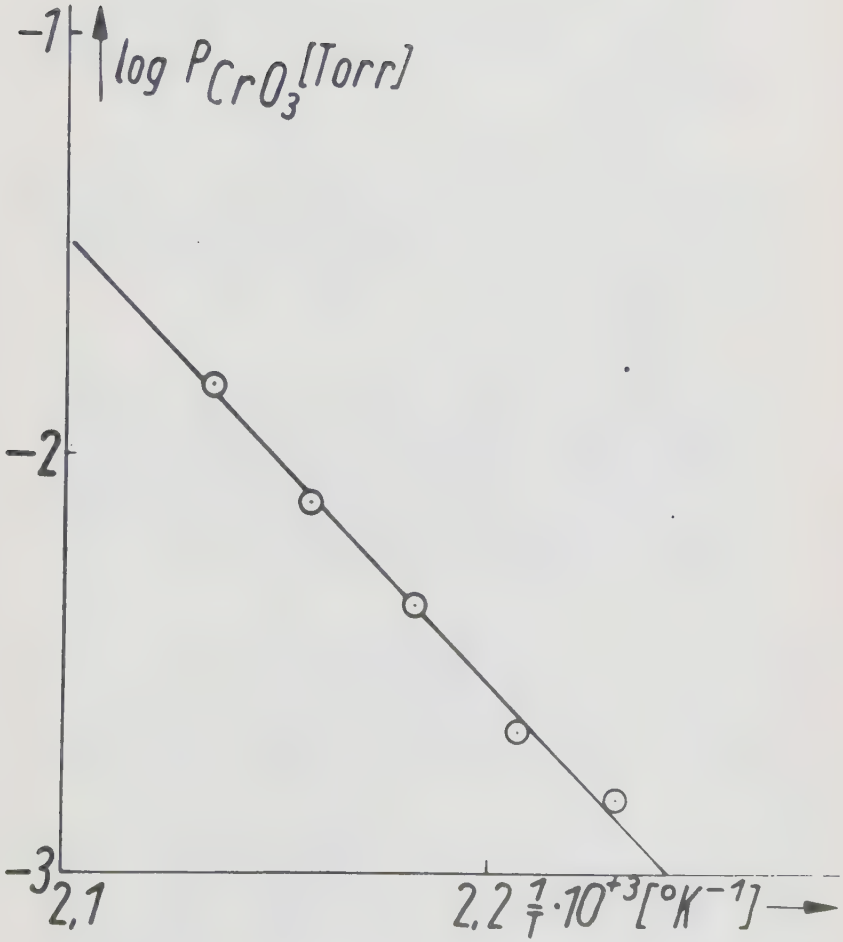


Abb. 15: Dampfdruckkurve von CrO_3

2) Dampfdruck des $Re_2O_{7(f)}$ [19]

Der Dampfdruck von flüssigem und festem Re_2O_7 wurde von SMITH et al.[40] mit einer statischen Methode für $493 < T(^oK) < 623$ ermittelt. Von den Autoren wurde die Dampfdruckgleichung für festes Re_2O_7 zu

$$\log P_{Re_2O_7(Torr)} = - \frac{732o}{T} + 15,olo$$

angegeben. Die von uns mit der Ausgleichsrechnung (vgl. Tabelle 6 und Abbildung 16) ermittelte Dampfdruckgleichung ergab sich zu

$$\log P_{Re_2O_7(Torr)} = - \frac{6775}{T} + 13,67$$

für $413 < T\ (^oK) < 478$

Als Sublimationswärme folgt $\Delta H^o_s = 31,o$ Kcal/Mol. Die Menge des Re_2O_7 wurde cerimetrisch[21] und durch direkte Wägung bestimmt. Als Trägergas wurde Stickstoff bzw. Sauerstoff verwandt. Für die Auswertung der Messergebnisse lag die Annahme eines monomeren Re_2O_7 in der Gasphase zugrunde[+].

Tabelle 6

Dampfdrucke des Re_2O_7

$T(^oK)$	$P_{Re_2O_7(Torr)}$
413	$2,13 \cdot 10^{-3}$
433	$9,42 \cdot 10^{-3}$
448	$3,45 \cdot 10^{-2}$
451	$3,79 \cdot 10^{-2}$
478	$3,64 \cdot 10^{-1}$

+) J. u. W. NODDACK[41] ermitteln das Molekulargewicht der Gasspecies über Re_2O_7 aus Dampfdichtemessungen nach V. MEYER zu 502

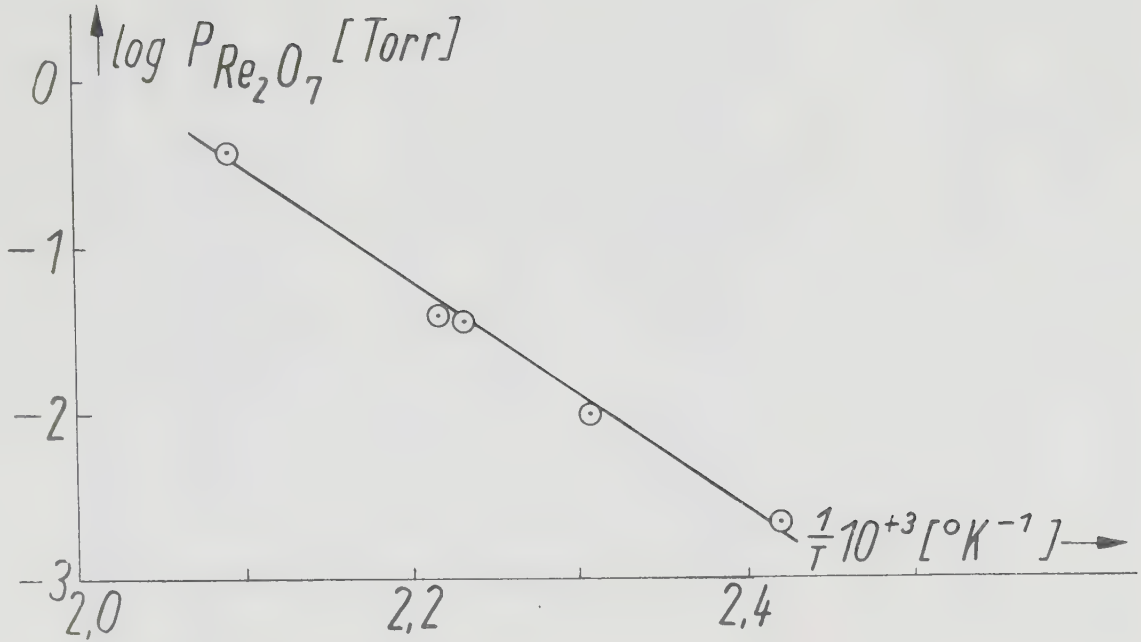


Abb. 16: Dampfdruckkurve von Re_2O_7

V. Darstellung und röntgenographische Untersuchung von Re_2O_7 Einkristallen[42)+]

Ausser einer vorläufigen Untersuchung über die Gitterdimensionen und die wahrscheinliche Raumgruppe[43)] liegen in der Literatur keine weiteren Angaben über die Struktur von Re_2O_7 vor. Durch Sublimation im Sauerstoffstrom hatte WILHELMI[43)] keine Einkristalle, sondern lediglich Zwillinge mit gemeinsamer a-Achse erhalten. Die angegebenen Gitterkonstanten a = 12,5 ± o,1, b = 15,25 ± o,1 und c = 5,48 ± o,o2 Å wurden aus Pulveraufnahmen ermittelt. Als Raumgruppe wurde D_{2h}^5 - Pmma vorgeschlagen. Mit Hilfe der Transportreaktion (vgl. II, 3)

$$Re_2O_{7(f)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2\ ReO_3(OH)_{(g)}$$

gelang es, im Temperaturgefälle gut ausgebildete, farblose, durchsichtige, einheitlich auslöschende Re_2O_7-Kristalle zu züchten, die sich grösstenteils als Einkristalle erwiesen. Hierzu wurde ein Gemisch aus Sauerstoff und Wasserdampf (p_{H_2O} = 6o mm Hg) durch eine auf 18o°C erhitzte, mit Re_2O_7 gefüllte Mitführungszelle geleitet, wobei sich die Kristalle im kälteren Teil eines Kondensationsrohres abschieden. Die nach diesem Verfahren hergestellten Kristalle bestehen durchweg aus äusserst dünnen Plättchen [Dicke maximal o,o5mm, (o1o)-Plattenfläche bis 5 x 5 mm gross] mit unregelmässigem Umriss. Für die röntgenographische Untersuchung wurden geeignete Einkristalle unter strengem Ausschluss von Feuchtigkeit in Röhrchen aus Lindemannglas eingeschmolzen.

Drehkristall-, Äquator-Weissenberg- und equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen um [1oo] mit Cu-K_α-Strahlung ($\bar{\lambda}$ = 1,5418 Å) sowie Precession-Aufnahmen parallel [o1o] und [oo1] mit Mo-K_α-Strahlung ($\bar{\lambda}$ = o,71o7 Å) ergaben, dass Re_2O_7 in guter Übereinstimmung zu den (z. T. mit recht grossen Fehlergrenzen bestimmten) Werten von

+) Herrn Dipl.-Chem. B. Krebs danke ich für seine Mithilfe

WILHELMI[43] rhombisch mit

$a = 12,52 \pm 0,03$, $b = 15,23 \pm 0,03$, $c = 5,47 \pm 0,02$ Å,

$V = 1043,0$ Å^3

kristallisiert. Mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle ergibt sich eine röntgenographische Dichte von 6,170 g/cm^3, während BILTZ und LEHRER[44] pyknometrisch den (von uns bestätigten) Wert 6,103 g/cm^3 ermittelten. Die LAUE-Symmetrie ist D_{2h}-mmm. Die systematischen Auslöschungen [(hoo) nur mit h = 2n, (OkO) nur mit k = 2n, (ool) nur mit l = 2n] führen zu der charakteristischen Raumgruppe

$$D_2^4 - P\ 2_1\ 2_1\ 2_1 \text{ (Nr. 19)}.$$

Damit konnte die von WILHELMI angegebene Raumgruppe nicht bestätigt werden.

Eine vorläufige qualitative Analyse der Röntgenaufnahmen zeigt, dass die Schwerpunkte aller Re-Atome praktisch in (1oo)-Ebenen liegen, die untereinander einen Abstand von a/4 haben.

VI Verzeichnis häufig vorkommender Formelsymbole und Abkürzungen

r	Aggregationszahl
m	Assoziationszahl
f	fest
g	gas
gel	gelöst
V	Volumen in Litern
L	Liter
K_p	Gleichgewichtskonstante
P_{H_2O}	Wasserdampf(partial)druck
P_{Hyd}	Partialdruck des Hydroxids
P_{Oxid}	Sättigungspartialdruck des Oxids
P^+_{Oxid}	scheinbarer Dampfdruck des Oxids
B	Barometerstand [Torr]
X	Molenbruch
ΔH^o_R	heterogene Reaktionsenthalpie
ΔH^o_H	homogene Reaktionsenthalpie
ΔH^o_S	Sublimationsenthalpie
ΔH^o_f	Schmelzenthalpie
$\bar{V}$	Molvolumen
a_{Oxid}	Aktivität des Oxids
$\bar{\rho}_{H_2O}$	Dichte des Wasserdampfes $[\frac{Mol}{cm^3}]$
ρ_{H_2O}	Dichte des Wasserdampfes $[\frac{g}{cm^3}]$
μ	chemisches Potential
P_a	äusserer hydrostatischer Druck
P_1	Sättigungsdruck des Bodenkörpers bei 1 Atm.
$\bar{K}_{c,a}$; $K_{c,a}$; K_c	Gleichgewichtskonstanten (im Text definiert)

VII Zusammenfassung

Mit Hilfe der Mitführungsmethode wurde die Flüchtigkeit von $CrO_{3(f)}$ und $Re_2O_{7(f)}$ in Gegenwart von Wasserdampf für $P_{H_2O} < 1$ Atm. untersucht. Die erhöhte Flüchtigkeit der Oxide in Wasserdampf lässt sich den Ergebnissen entsprechend durch das Vorliegen folgender Gleichgewichte interpretieren:

$$CrO_{3(f)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CrO_2(OH)_{2(g)}$$

$$Re_2O_{7(f)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows 2\ ReO_3(OH)_{(g)}$$

Die thermochemischen Daten der Reaktionen werden angegeben.

Durch die oben formulierte Transportreaktion gelang es erstmalig Re_2O_7 - Einkristalle zu züchten. Aus Einkristallaufnahmen wurden die Gitterdimensionen und die Raumgruppe von Re_2O_7 ermittelt.
Weiterhin wurden bisher nicht bekannte Dampfdrucke von $Re_2O_{7(f)}$ und $CrO_{3(f)}$ bestimmt.

Die Untersuchung der Löslichkeit von TeO_2 und CrO_3 in Wasserdampf bei höheren Drucken macht folgende Reaktionsgleichgewichte wahrscheinlich:

$$TeO_{2(f)} + 2\ H_2O_{(g)} \rightleftarrows Te(OH)_{4\ (gel)}$$

$$CrO_{3(f)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CrO_2(OH)_{2(gel)}\ .$$

VIII Literaturverzeichnis

1) H. G. WENDLANDT u. O. GLEMSER, Angew. Chem. 75, 949 (1963)

2) O. GLEMSER, Österr. Chem. Ztg. 64, 301 (1963)

3) O. GLEMSER u. H. G. WENDLANDT „Gaseous Hydroxides" in Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry Band 5, New York 1963

3a) O. GLEMSER, Angew. Chem. 73, 785 (1961)

4) J. B. BERKOWITZ-MATTUCK u. A. BÜCHLER, J. Phys. Chem. 67, 1386 (1963)

5) L. GROSSWEINER u. R. L. SEIFERT, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2701 (1952)

6) C. A. ALEXANDER, J. S. OGDEN u. A. LEVY, J. Chem. Phys. 39, 3057 (1963)

7) F. E. STAFORD u. J. BERKOWITZ, J. Chem. Phys. 40, 2963 (1964)

8) D. J. MESCHI, W. A. CHUPKA u. J. BERKOWITZ, J. Chem. Phys. 33, 530 (1960)

9) G. R. BELTON u. F. RICHARDSON, Trans. Faraday Soc. 58, 1562 (1962)

10) O. GLEMSER, R. v. HAESELER u. A. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. 329, 51 (1964)

11) O. GLEMSER u. A. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. 325, 220 (1963)

12) O. GLEMSER u. A. MÜLLER, Naturwiss. 49, 279 (1962)

13) O. GLEMSER u. R. v. HAESELER, Z. anorg. allg. Chem. 316, 168 (1962)

14) C. WAGNER u. V. STEIN, Z. phys. Chem. A 192, 135 - 9 (1943)

15) H. K. HOFMEISTER, R. v. HAESELER u. O. GLEMSER, Z. Elektrochem. 64, 513 (1960)

16) C. B. ALCOCK u. G. W. HOOPER, Phys. Chemistry of Process Metallurgy Bd. 1 S. 325, New York 1961

17) O. GLEMSER u. A. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck)

18) E. B. SANDELL „Colorimetric Determination of Traces of Metals" 2. Ed. New York (1950)

19) O. GLEMSER, A. MÜLLER u. U. STÖCKER, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck)

19a) H. SCHWARZKOPF, Diplomarbeit, Göttingen 1965

20) J. NEUGEBAUER, Acta Chim. Hung. 37, 247 (1963)

20a) O. GLEMSER, A. MÜLLER u. H. SCHWARZKOPF, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck)

21) H. SPITZY, R. J. MAGEE u. C. L. WILSON, Mikrochim. Acta 354 (1957)

22) N. GHOSH, Science and Culture 23, 657 (1958)

22a) A. MÜLLER, Diplomarbeit Göttingen 1962

23) W. GEILMANN u. F. WEIBKE, Z. anorg. allg. Chem. 195, 289 (1931)

24) vgl. H. G. WENDLANDT, Dissertation Göttingen 1963

25) Lieferfirma: A. Hofer, Hochdruckapparatebau GmbH, Mülheim/Ruhr

26) W. NIELSCH u. L. GIEFFER, Z. anal. Chem. 155, 401 (1957)

27) Lieferfirma: Deutsche Edelstahlwerke, Werkstoff-Nr. 4571

28) P. W. BRIDGEMANN: The Physics of High Pressure, New York 1950

29) E. SCHMIDT: VDI-Wasserdampftafeln, Heidelberg 1956

30) W. T. HOLSER u. G. C. KENNEDY, Amer. J. Sci. 256, 744 (1958); 257, 71 (1959)

31) E. U. FRANCK, Angew. Chem. 73, 309 (1961)
E. U. FRANCK, Z. Phys. Chem. N. F 6, 345 (1956)
E. U. FRANCK, Löslichkeit von Metallen und Salzen in Wasserdampf, Essen, Haus der Technik, (1964)

32) G. C. KENNEDY, Econ-Geol. 45, 629 (1950)

33) K. JASMUND, Heidelberger Beitr. Mineralog. Petrogr. 3, 380 (1952)

34) R. MOSEBACH, Neues Jahrbuch Mineralog. Mh 87, 351 (1955)

35) G. J. WASSERBURG, J. Geology 66, 559 (1958)

36) J. A. WOOD, Amer. J. Sci. 256, 40 (1958)

37) E. L. BRADY, J. Phys. Chem. 57, 706 (1953)

37a) O. GLEMSER, A. MÜLLER u. H. SCHWARZKOPF, Revue Roumaine de Chimie (im Druck)

38) S. M. ARIJA et al., Zhur Obchei. Khim. 23, 2063 (1953)

39) Vgl. z. B. die Existenz polymerer Gasspecies beim MoO_3 und WO_3; W. A. CHUPKA et al, J. chem. Phys. 26, 842 (1957) und 27, 85 (1957)

40) W. T. SMITH et al., J. Amer. Chem. Soc. 74, 4964 (1952)

41) J. u. W. NODACK, Z. anorg. allg. Chem. 181, 16 (1929)

42) A. MÜLLER, B. KREBS u. O. GLEMSER, Naturwiss. (im Druck)

43) K. A. WILHELMI, Acta Chem. Scand. 8, 693 (1954)

44) W. BILTZ u. G. A. LEHRER, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1931, 198

IX Lebenslauf

Am 14. Februar 1938 wurde ich als Sohn des Obersteuersekr. Karl Müller und seiner Ehefrau Berta, geb. Heierhoff, in Detmold geboren. Dort besuchte ich von 1945 bis 1949 die Grundschule und legte darauf nach neunjährigem Besuch des Gymnasiums 1958 die Reifeprüfung ab.

Seit dem SS 1958 studiere ich in Göttingen Chemie. Im Juli 1961 legte ich das Diplomvorexamen und im Dezember 1962 das Diplom-Hauptexamen in Chemie ab. Anschliessend arbeitete ich bei Herrn Professor Dr. O. Glemser im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen an meiner Doktorarbeit.

Seit November 1963 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Bingel, Brockmann, Flammersfeld, E.U. Franck, Glemser, Hilsch, Hund, Jost, Lüders, Lüttke, Schneider, Strehlow, C. Wagner, H.G. Wagner und Zemann.

X Verzeichnis der bisherigen Veröffentlichungen

O. GLEMSER u. A. MÜLLER
" Verflüchtigung von CrO_3 in Gegenwart von Wasserdampf ",
Naturwiss. 49, 279 (1962)

O. GLEMSER u. A. MÜLLER
" Über ein gasförmiges Hydroxid des Vanadins "
Z. anorg. allg. Chem. 325, 22o (1963)

O. GLEMSER, R. v. HAESELER u. A. MÜLLER
" Über ein gasförmiges $TeO(OH)_2$ "
Z. anorg. allg. Chem. 329, 51 (1964)

O. GLEMSER u. A. MÜLLER
" Über ein gasförmiges Hydroxid des Chroms "
Z. anorg. allg. Chem. (im Druck)

O. GLEMSER, A. MÜLLER u. U. STÖCKER
"Dampfdrucke von SeO_2, CrO_3, Re_2O_7"
Z. anorg. allg. Chem. 333, 25 (1964)

O. GLEMSER, A. MÜLLER u. H. SCHWARZKOPF
" Über ein gasförmiges Hydroxid des Rheniums "
Z. anorg. allg. Chem. (im Druck)

A. MÜLLER, B. KREBS u. O. GLEMSER
" Darstellung und röntgenographische Untersuchung von Re_2O_7 - Einkristallen "
Naturwiss. (im Druck)

B. KREBS, G. GATTOW u. A. MÜLLER
" Zur Struktur von Bariumtrithiocarbonat "
Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

O. GLEMSER, A. MÜLLER u. H. SCHWARZKOPF
" Über die Reaktion von TeO_2 mit Wasserdampf bei höheren Drucken"
Naturwiss. (im Druck)

O. GLEMSER, A. MÜLLER u. H. SCHWARZKOPF
" Über die Reaktion von TeO_2 und CrO_3 mit Wasserdampf bei höheren Drucken "
Revue Roumaine de Chimie (im Druck)

W. HÖLTJE, A. MÜLLER u. O. GLEMSER
"Schwingungsspektrum und Struktur von $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ "
(im Druck)